

ÜBER DIE METHODE DER EINSTELLUNG
VON SAUERSTOFFPARTIALDRUCKEN
DURCH OXIDGLEICHGEWICHTE UND
DEREN ANWENDUNG BEI DER UNTERSUCHUNG
VON MISCHKRISTALLBEZIEHUNGEN IM
SYSTEM $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

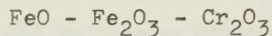
Rolf Snethlage

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE METHODE DER EINSTELLUNG VON
SAUERSTOFFPARTIALDRUCKEN DURCH OXIDGLEICHGEWICHTE
UND DEREN ANWENDUNG BEI DER UNTERSUCHUNG VON
MISCHKRISTALLBEZIEHUNGEN IM SYSTEM



Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwigs - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von
Rolf Snethlage
aus Bayreuth

München 1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. D. Klemm
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-G. Huckenholz

Tag der mündlichen Prüfung: 4. März 1974

V O R W O R T

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung meines hoch verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. D. D. Klemm der es mir ermöglichte, auf dem unter seiner Leitung begonnenen Gebiet der experimentellen Spinellsynthese weiterzuarbeiten. Für alle Anregungen und Unterstützungen, besonders auch für die vorbildliche Betreuung möchte ich ihm von ganzen Herzen danken.

Herrn Prof. Dr. H. Schröcke danke ich für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für die gewährte Unterstützung mit Geräten und nicht zuletzt für die nette Aufnahme, die ich in seiner Arbeitsgruppe gefunden habe.

Herrn Prof. Dr. A. Maucher sowie Herrn Prof. Dr. K. Schmidt danke ich für die Gewährung von Raum und Arbeitsmöglichkeiten am Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie.

Für zahlreiche Hilfen und Anregungen danke ich Herrn Dr. A. Trumm vom Institut für Kristallographie und Mineralogie.

Für zahlreiche Diskussionen, Kritik und Anregungen möchte ich mich ganz besonders bei Herrn Dr. G. Kostakis (Athen) bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

Seite

	Zusammenfassung	
A	Einleitung	1
A 1	Problemstellung	1
A 2	Überlegungen zum Versuchsaufbau	7
B	Beschreibung der Apparaturen	9
B 1	Aufbau der Apparaturen I und II	9
B 2	Beschreibung der Öfen und Regeleinheiten	12
B 3	Temperaturmessung	13
B 4	Zur Sauerstoffpartialdruckmessung	14
B 4.1	Beschreibung der Sauerstoffpartialdruck-Meßzellen	14
B 4.2	Berechnungsgrundlagen zur Sauerstoffpartialdruck- messung	15
B 4.3	Fehler bei der EMK - Messung	16
B 4.4	Einfluß des Temperaturfehlers auf die Genauigkeit der Sauerstoffpartialdruckmessung	17
B 4.5	Eichung der Sauerstoffpartialdruckmessung	18
C	Ermittlung der Anwendungsmöglichkeiten und der An- wendungsgrenzen von Sauerstoff-Festkörperpuffern	19
C 1	Sauerstoffpartialdruckeinstellung über Festkörper- puffer	19
C 2	Beschreibung der Versuchsdurchführung	21
C 3	Versuche mit den Puffern $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{MnO} / \text{Mn}_3\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$	23

C 4	Versuche mit dem Puffer Ni / NiO	27
C 5	Versuche mit dem Puffer Fe / FeO	34
C 6	Diskussion der Meßergebnisse	37
D	Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Mischphasen im System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$	47
D 1	Einleitung	47
D 2	Überlegungen zur Versuchsdurchführung	47
D 3	Probenvorbereitung	49
D 3.1	Probenherstellung	49
D 3.2	Gitterkonstanten der Mischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3 -$ Cr_2O_3	49
D 3.3	Glühverluste der Proben	52
D 4	Versuchsdurchführung bei isobaren Abbaureaktionen	52
D 4.1	Beschreibung und Eichung der Thermowaage	54
D 4.2	Fehler bei der Gewichtsmessung	56
D 4.3	Fehler bei der Sauerstoffpartialdruckangabe	57
D 5	Isobare Abbaureaktionen bei $-4.75 \log \text{ atm Sauer-}$ stoffpartialdruck	57
D 5.1	Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$	62
D 6	Isobare Abbaureaktionen bei $-7.0 \log \text{ atm Sauerstoff-}$ partialdruck	65
D 7	Isotherme Abbaureaktionen bei 1095°C	68
D 7.1	Berechnung der Aktivitäten	73
E	Diskussion der Meßergebnisse	75
E 1	Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur	75
E 2	Diskussion lagerstättenkundlicher Fragen	82
F	Literaturverzeichnis	88

Zusammenfassung

=====

Der einleitende Teil der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit den Möglichkeiten der Sauerstoffpartialdruckeinstellung über Oxidgleichgewichte. In der nach Anregung von A. Trumm & H. Schröcke (6) konzipierten Apparatur befindet sich der Sauerstoffpuffer räumlich getrennt von der zu untersuchenden Probe in einem gesonderten Ofen, so daß durch die freie Temperaturwahl dieses Ofens ein weiter Bereich im Sauerstoffpartialdruck einstellbar sein sollte. Die Kontrolle der Sauerstoffpartialdrucke erfolgt mit galvanischen Zellen unter Verwendung von $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ als sauerstoffionenleitendem Elektrolyt. Die Versuche zeigen, daß von den untersuchten Puffern allein $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ befriedigende Sicherheit in der Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken liefert. Die Puffer $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$ und $\text{MnO} / \text{Mn}_3\text{O}_4$ besitzen aufgrund zu starker Sinterung keine zufriedenstellenden Eigenschaften. Versuche mit den Puffern Fe / FeO und Ni / NiO zeigen den störenden Einfluß der Restgase CO_2 und H_2O auf den einzustellenden Sauerstoffpartialdruck. In einer systematischen Untersuchung dieser Störeinflüsse wird nachgewiesen, daß die diesen Festkörpergleichgewichten entsprechende Menge freien Sauerstoffs viel zu klein ist, um den Einfluß der Restgase CO_2 und H_2O auf den Sauerstoffpartialdruck ausschalten zu können. Die Sauerstoffpartialdruckeinstellung über Festkörperpuffer kann unter den oben genannten Versuchsbedingungen also nur vorgenommen werden, wenn der von dissoziationsfähigen Gasen erzeugbare freie Sauerstoff kleiner ist als derjenige des Puffergleichgewichtes.

Die Mischkristallbeziehungen zwischen den Mischreihen Fe_2O_3 / Cr_2O_3 und Fe_3O_4 / FeCr_2O_4 werden in Abbaureaktionen von Sesquioxidmischkristallen unter isobaren ($-4,75 \log \text{ atm Sauerstoffpartialdruck}$) und isothermen (1095°C) Bedingungen ermittelt. Der Reaktionsverlauf wird mit einer Thermowaage überwacht. Der Konodenverlauf zwischen beiden Mischkristallreihen zeigt:

- 1) Cr_2O_3 -Gehalte im Sesquioxid erfordern für die Reduktion zu Spinell gegenüber reinem Fe_2O_3 verstärkte reduzierende Bedingungen.
- 2) Cr_2O_3 reichert sich im Verlauf der Umwandlung bevorzugt in der Sesquioxidphase an. Die Oxidation eines Spinells gegebener Zusammensetzung führt zur Ausscheidung einer Cr_2O_3 -reicheren Sesquioxidphase. Die Spinellzusammensetzung wird dadurch zur Fe_3O_4 -Seite hin verschoben.
- 3) Das FeO / Fe_3O_4 -Verhältnis im Spinell steigt mit steigendem Reduktionsgrad.
- 4) Der Bereich der Koexistenz von Sesquioxid-Spinell-Mischkristallen reicht bei $-4,75 \log \text{ atm Sauerstoffpartialdruck}$ von 1050 bis 1140°C , bei 1095°C von -4.04 bis $-5.60 \log \text{ atm Sauerstoffpartialdruck}$.
- 5) Ein Bereich der Nicht-Stöchiometrie in der Spinellreihe konnte nicht gefunden werden.

Anhand des Konodenverlaufs wird versucht, randliche Umwandlungszonen um natürliche Chromite im Falle Fe_3O_4 -reicherer Randzonen als Oxidationsprodukte, im Falle FeCr_2O_4 -reicherer Randzonen als Ergebnis einer postmagmatisch erfolgten Reduktion zu deuten.

A Einleitung

A 1 Problemstellung

Seit den Arbeiten von L.S.Darken & R.W.Gurry (2,3) über das System Fe - O hat die Erforschung von Oxidsystemen unter genau definierten Sauerstoffpartialdrücken einen großen Aufschwung genommen. Die von beiden Autoren angewendete Methodik der Einstellung exakter Sauerstoffpartialdrucke bediente sich des temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewichtes von CO_2 , dem entsprechend dem gewünschten Sauerstoffpartialdruck bestimmte Mengen an CO beigemischt wurden, um seine Dissoziation herabzudrücken. Die nachstehende Formel erlaubt, aus der bekannten Dissoziationskonstanten K_p und dem vorgegebenen Mischungsverhältnis von CO_2 und CO den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} für die gewünschte Temperatur zu berechnen.

$$p_{\text{O}_2} = (K)_{p,T} \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2}$$

CO_2/CO -Mischungen wurden in der Folgezeit von zahlreichen Autoren zur Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken herangezogen, wobei das von L.S.Darken und R.W.Gurry angewendete Verfahren oft modifiziert und verbessert wurde. In Analogie zu den CO_2/CO -Mischungen kamen auch Mischungen von H_2O und H_2 wiederholt zur Anwendung, wobei die Gase mitunter auch in den gewünschten Quantitäten einem inerten Trägergas wie Stickstoff oder Argon (z.B. M. Sato, 26) beigefügt wurden.

In den letzten 15 Jahren ist zusätzlich zu den beiden be-

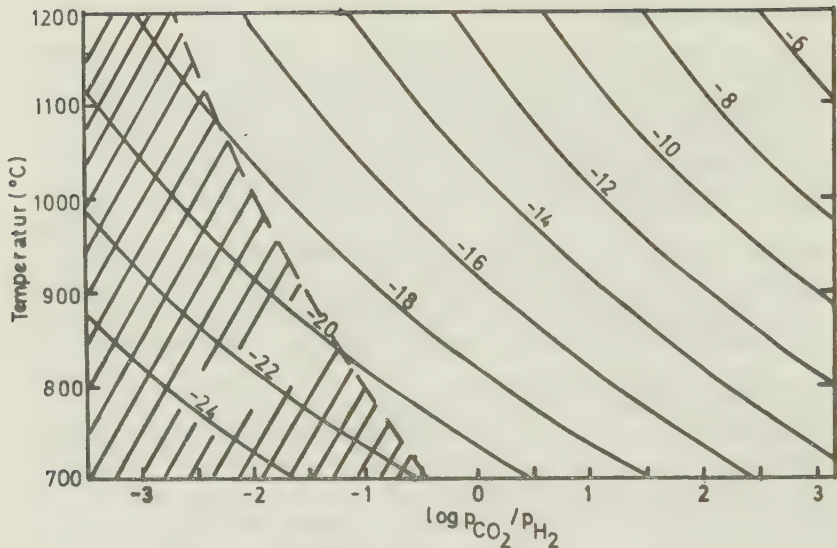


Abbildung 1: Sauerstoffpartialdruckisobaren in log atm in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis CO_2/H_2 . Im schraffierten Feld ist das Wassergasgleichgewicht instabil und wird durch die Reaktion der Kohlenstoffabscheidung $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ überdeckt. Nach A. Muan & E.F. Osborn (1)

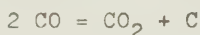
schilderten Verfahren die Methode der Sauerstoffpartialdruckregulierung mit Gasgemischungen aus CO_2 und H_2 verstärkt hervorgetreten. Als Berechnungsgrundlage für den Sauerstoffpartialdruck, der von einer bestimmten Mischung dieser Gase in Abhängigkeit von der Temperatur erzeugt wird, dient das Wassergasgleichgewicht, das sich aus den Gleichgewichten der CO_2 - und H_2O -Dissoziation zusammensetzt.

Abbildung 1, nach A. Muan & E.F. Osboern (1), zeigt die Sauerstoffpartialdruckisobaren des Wassergasgleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur und den vorgegebenen Gasgemischungen aus CO_2 und H_2 . Die gestrichelte Linie, welche das

schraffierte Feld abschließt, gibt die Untergrenze an, bis zu der diese Gasmischungen zur Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken verwendet werden können. Innerhalb des schraffierten Feldes wird das Wassergasgleichgewicht



von der Reaktion



überdeckt, sodaß die vorgegebenen Mischungen von CO_2 und H_2 nicht mehr zur Berechnung der Sauerstoffpartialdrücke herangezogen werden können.

Die Obergrenze der Anwendbarkeit dieser Mischungen ergibt sich dadurch, daß homogene Mischungen zweier Gase nur bis zu einem Mischungsverhältnis von 1000:1 experimentell herstellbar sind. Aus der Abbildung 1 ist leicht zu ersehen, daß z.B. bei 900°C Sauerstoffpartialdrücke oberhalb 10^{-10} atm nicht mehr eingestellt werden können.

Eine andere Methode zur Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken ist die Verwendung von Metall / Metalloxid bzw. Metalloxid I / Metalloxid II -Puffern. Gemäß den beiden Reaktionsgleichungen



für die sich die Gleichgewichtskonstanten $K_{p,T}$ angeben lassen:

$$K_1 = \frac{p_{\text{MeO}}}{p_{\text{Me}}} p_{\text{O}_2}^{-1/2} \quad \text{bzw.} \quad K_2 = \frac{p_{\text{MeO}_{1+x}}}{p_{\text{MeO}}} p_{\text{O}_2}^{-x}$$

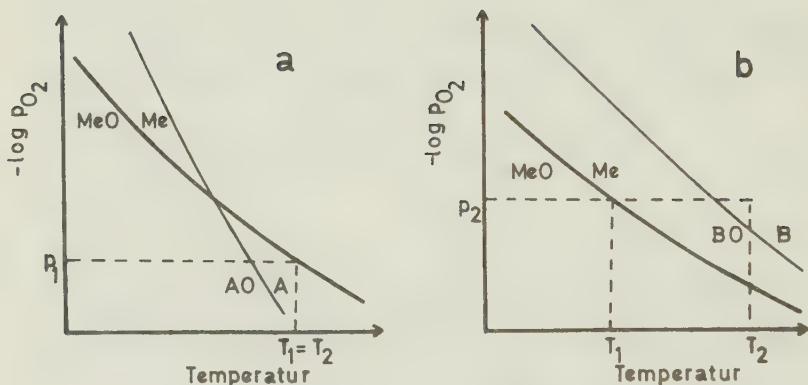


Abbildung 2: Zur Methode der Sauerstoffpartialdruckeinstellung über univariante Metall (Me) - Metalloxyd (MeO) bzw. Metalloxyd I - Metalloxyd II - Gleichgewichte.

Fall a: das univariante Gleichgewicht des Me/MeO-Puffers verläuft teilweise im Stabilitätsfeld der aus AO herzustellenden Substanz A, Fall b: das univariante Gleichgewicht des Me/MeO-Puffers durchläuft nicht das Stabilitätsfeld der aus BO herzustellenden Substanz B. Nähere Erläuterungen im Text.

ist diesen Gleichgewichten für eine gewählte Temperatur ein festgelegter Sauerstoffpartialdruck zugeordnet. Die oben für Gasmischungen erwähnten Grenzen bestehen bei dieser Methode nicht. Sie wurde u.a. von A.C. Turnock & H.P. Eugster (4) oder R.G. Schwab (5) bei unterschiedlichen Problemen erfolgreich angewendet. Da solche Gleichgewichte univariant sind, können mit einer Versuchsanordnung, bei der sich Puffer und Probe im gleichen Ofen auf gleicher Temperatur befinden, nur Versuchsbedingungen geschaffen werden, welche den unvarianten Kurven der Puffer im p_{O_2} -T-Feld entsprechen.

Dieser Beschränkung bei der Verwendung von Festkörperpuffern kann man entgehen, wenn man einen Versuchsaufbau wählt, wie er von A. Trumm & H. Schröcke (6,7) beschrieben wurde. Dabei befinden sich Puffer und Probe in einem geschlossenen System. Sie sind jedoch räumlich voneinander getrennt in zwei unabhängig regelbaren Öfen untergebracht. Abbildung 2 skizziert die beiden prinzipiell möglichen Fälle, die bei der gewünschten Herstellung eines Metalls aus seinem Oxid bzw. in entsprechender Weise bei der Herstellung eines Oxid I aus einem Oxid II auftreten können. Schneidet die Kurve des Gleichgewichts Metall A / Metalloxid AO die Kurve des Metall /Metalloxidpuffers Me / MeO, wie Abbildung 2a zeigt, können Puffer und Probe bei gleicher Temperatur gehalten werden. Da die Menge des Puffers Me / MeO die der Probe AO überwiegt, wird sich der dem Gleichgewicht des Puffers zugeordnete Sauerstoffpartialdruck einstellen, unter dem nur Metall A stabil ist. Schneiden sich die beiden Gleichgewichtskurven dagegen nicht, wie in Abbildung 2b gezeigt, dann kann trotzdem mit Hilfe des Puffers Me / MeO am Ort der Probe BO der Sauerstoffpartialdruck eingestellt werden, unter dem die Herstellung von Metall B aus dem Oxid BO möglich ist. Voraussetzung dafür ist, daß sich einmal der Puffer auf einer anderen Temperatur befindet als die Probe, und zum anderen, daß sich der Sauerstoffpartialdruck des Puffers im ganzen System ungehindert einstellt. Legt man diese Überlegungen zugrunde, dann sollte es möglich sein, über einer Probe auch bei kontinuierlicher Temperaturveränderung einen konstanten Sauerstoffpartialdruck auf-

recht zu erhalten, der durch den Puffer vorgegeben wird. Prinzipiell ist dies auch bei der Verwendung von Gasmischungen erreichbar, aber nur, wenn in Abhängigkeit von der Proben temperatur das Mischungsverhältnis fortlaufend verändert werden kann. Dazu ist jedoch ein komplizierter apparativer Aufwand nötig, demgegenüber sich die Verwendung von Festkörperpuffern experimentell sehr einfach gestaltet.

Da weitergehende Erfahrungen mit dieser Methode der Sauerstoffpartialdruckeinstellung bisher nicht existieren, beschäftigt sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit mit den Anwendungsmöglichkeiten und Anwendungsgrenzen von Festkörperpuffern.

V.M. Cremer (9) und R. Snethlage (10) konnten feststellen, daß teilweise oxidierte Spinelle der Mischkristallreihen Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 und FeCr_2O_4 - MgAl_2O_4 Koexistenzen zu Cr-reichen Glieder der Mischkristallreihe Fe_2O_3 - Cr_2O_3 , möglicherweise zu reinem Cr_2O_3 haben. Dieser Befund tritt auch in der Arbeit von N.G. Schmahel & H. Dillenburg (8) zutage, ohne daß jedoch genauere Koexistenzbeziehungen ermittelt werden konnten. Mit Ausnahme der Arbeiten von R.G. Richards & J. White (12) und T. Katsura & A. Muan (29) sowie A.U. Seybolt (39), erstere in Luft bei Temperaturen zwischen 1300 und 1550°C, die beiden letzteren bei 1300°C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken, liegen keine Hinweise auf den Konodenverlauf zwischen den vollständigen Mischkristallreihen Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 und Fe_2O_3 - Cr_2O_3 bei tieferen Temperaturen vor.

In Fortführung der unter Prof.Dr.D.Klemm durchgeführten Arbeiten der Spinellsynthese unter deren eigenem Sauerstoffpartialdruck befaßt sich der zweite Teil der vorliegenden Arbeit mit der Synthese von Spinellen unter Sauerstoffpartialdrucken, die, wie vorhin beschrieben, durch Festkörperpuffer vorgegeben werden. Besonderes Augenmerk wird dabei im Rahmen des Anwendungsbereiches dieser Methode auf die Festlegung der Konoden zwischen den Mischkristallreihen Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 und Fe_2O_4 - Cr_2O_3 gelegt, da diesen für die Klärung mancher Erscheinungen in natürlichen Chromitlagerstätten eine große Bedeutung zukommt.

A 2 Überlegungen zum Versuchsaufbau

Die Ermittlung der Anwendungsmöglichkeiten von Festkörper-Sauerstoffpuffern erfordert eine geeignete Anordnung zum Messen von Sauerstoffpartialdrucken. Am besten geeignet sind Meßanordnungen, welche auf den von K. Kiukkola & C. Wagner (18) beschriebenen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten Thoriumoxid bzw. Zirkonoxid basieren, die mit CaO oder YO dotiert sind. Das Meßprinzip besteht darin, daß zwei Oxidsysteme von unterschiedlichem elektrochemischen Potential nur über einen sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten in Verbindung stehen. Die zwischen beiden Systemen meßbare EMK kann in den Temperaturbereichen, in denen nur Sauerstoffionenleitung auftritt, direkt zur Bestimmung von Sauerstoffpartialdrucken von Metall / Metalloxid - oder Metall-oxid I / Metalloxid II-Gleichgewichten herangezogen werden. Von den zahlreichen Arbeiten, die in der Zwischen-

zeit auf diesem Gebiet erschienen sind, seien nur die von H. Schmalzried u.a. erwähnt (19 - 21), die sich mit der Thermodynamik von Spinellen befassen. Da die zwischen den unterschiedlichen Oxidsystemen bei konstanter Temperatur und konstantem Gesamtdruck gemessene EMK nur vom Sauerstoffpartialdruck zu beiden Seiten des Festkörperelektrolyten abhängig ist, gestattet die Verwendung von sauerstoffionenleitenden Festkörperelektrolyten auch eine Sauerstoffpartialdruckmessung in ruhenden wie strömenden Gasen (siehe H.H. Möbius, 23). Eine Meßanordnung unter Verwendung solcher Festkörperelektrolyte ist also zur Ermittlung der Anwendungsmöglichkeiten von Festkörper-Sauerstoffpuffern voll geeignet.

Neben einer Überwachung des Sauerstoffpartialdrucks ist bei der Spinellsynthese auch eine Registrierung des Probenverhaltens von Vorteil. J. White und Mitarbeiter (11 - 14) benutzten für ihre Untersuchungen an Spinellsystemen voll oxidierte Ausgangsoxide, die in Luft unter steigender Temperatur zu Spinellen reduziert wurden. Die Sauerstoffabgabe der Proben wurde mit einer Thermowaage direkt als Gewichtsverlust gemessen. Unter Zugrundelegung fester Ausgangsmessungen ist aus dem Gewichtsverlust die Menge und die Zusammensetzung des entstandenen Spinells berechenbar. Da gleichbleibendes Gewicht der Probe zugleich den Zustand erreichten Gleichgewichtes angibt, ist die Verwendung einer Thermowaage bestens geeignet.

B BESCHREIBUNG DER VERSUCHSAPPARATUREN

B 1 Aufbau der Apparaturen I und II

Zur Durchführung der Messungen wurden zwei Apparaturen gebaut. Sie werden im Folgenden Apparatur I und Apparatur II genannt. In ihrem Aufbau unterscheiden sie sich nur insofern, als für die Apparatur II keine Thermowaage zur Verfügung stand. Anstelle der einen Probe, deren Gewichtsverlust während der Versuchsverläufe mit der Thermowaage der Apparatur I kontinuierlich verfolgt werden konnte, wurden in Apparatur II mehrere Proben in kleinen Pt-Behältern eingewogen. Ihr Gewichtsverlust wurde dafür durch Messungen nach jedem Versuch ermittelt. Die genaue Beschreibung der Versuchsdurchführungen zu beiden unter A 1 angerissenen Problemstellungen erfolgt später.

Da beide Apparaturen einander äquivalent sind, ist es ausreichend, sich mit der Beschreibung von Apparatur I zu begnügen.

Abbildung 3 zeigt eine schematische Skizze. Durch zwei getrennt geregelte Rohröfen wird ein Alsint-Keramikrohr (1000 x 50 x 40 mm) hindurchgeführt und auf der einen Seite mit einem NW 32 Spannring an die Thermowaage angeflanscht. Als Thermowaage wurde ein Modell der Firma Linseis/Selb, Typ L 51/010 verwendet. Der Einfachheit halber wurde sie auf der schematischen Skizze weggelassen. Ihre Beschreibung folgt später gesondert. In den rechten Rohrofen ragt der Waagebalken, an dem an

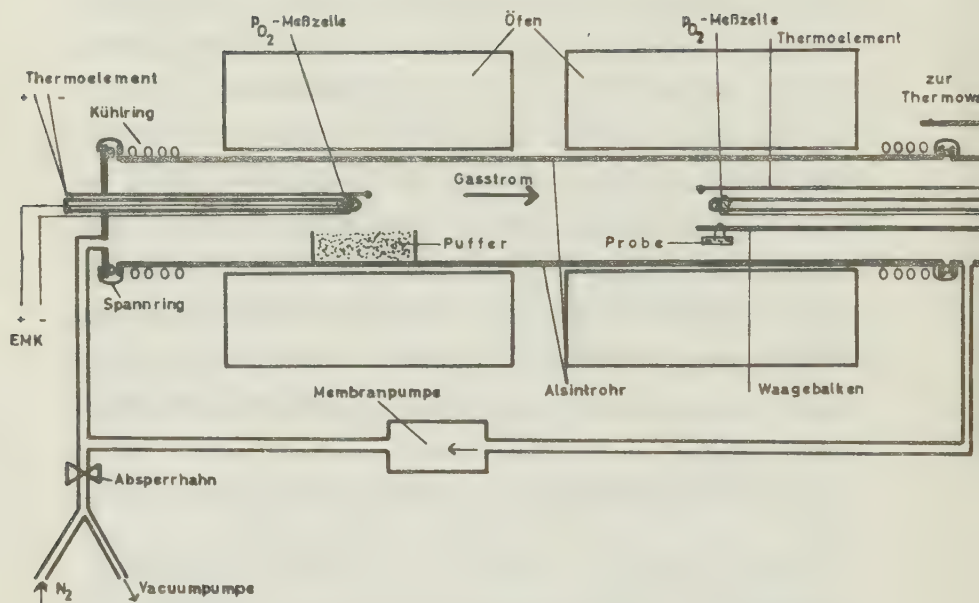


Abbildung 3: Schematische Abbildung der Apparatur I. Bis auf die Thermowaage entsprechen alle Einzelheiten denen der Apparatur II. Nähere Erläuterungen im Text.

einer markierten Stelle ein kleines Platinschälchen zur Aufnahme der Probe hängt. Infolge der großzügigen Abmessungen der Flansche an der Thermowaage war es möglich, das Thermoelement und die Sauerstoffpartialdruck-Meßzelle parallel zum Waagebalken in den Öfen einzuführen und sie im Inneren der Flanschdurchführungen zu befestigen. Auf diese Weise konnten Thermoelement und Sauerstoffpartialdruck-

Meßzelle in etwa 1 cm Abstand von der Probe platziert werden. In der Mitte des linken Ofens ist der Festkörper-Sauerstoffpuffer eingebracht. Als Behälter diene ein Schiffchen aus Alsint-Keramik oder aus Quarzglas. Zum Verschluß der linken Seite des Alsint-Keramikrohres diene ebenfalls eine Gummi-Quetschdichtung. Die Abdeckplatte aus Messing besitzt neben Bohrungen zur Drahtdurchführung, die mit Araldit-Gießharz verkittet sind, eine größere Bohrung, in welche die Sauerstoffpartialdruck-Meßzelle ebenfalls mit UHU-plus eingekittet ist. Die Abmessungen von Thermoelement und Sauerstoffpartialdruck-Meßzelle sind so gehalten, daß ihre Enden genau bis zur Mitte des Puffers in der Ofenmitte reichen. Über einen zweiten Bohrung in der Messingabdeckplatte konnte das ganze System evakuiert und mit nachgereinigtem Stickstoff aus der Druckflasche gefüllt werden. Als Schlauchverbindung dienten verstärkte PVC-Schläuche von 12 mm Innen-Durchmesser. Über PVC-Schläuche ist eine Membranpumpe (FA. Hartmann & Braun) mit dem System verbunden. Sie hat eine Umwälzleistung von 60 l/Std. und ist so geschaltet, daß der Gasstrom immer vom Puffer zur Probe durch das System zirkuliert. Um das gesamte Volumen der Apparatur möglichst klein zu halten, kann diese durch einen Kugelhahn von den Zuführungen zur Vakuumpumpe und zur Gasflasche getrennt werden.

Die Abmessungen der Apparatur II sind etwas geringer, da sie nicht an den Flansch der Thermowaage angepaßt werden mußten. Die Maße des Alsint-Keramikrohres, das durch beide Bohrröfen hindurchgeführt ist, betragen 1000 x 35 x 30 mm.

Alle anderen an der Apparatur I beschriebenen Anordnungen gelten jedoch auch für die Apparatur II.

B 2 Beschreibung der Öfen und Regeleinheiten

Apparatur I

Als Heizleiter beider Öfen dient Kanthal A 1 Band von 7×0.5 mm. Die Leistungsaufnahme jedes Ofens beträgt ca. 1500 Watt; die erreichbare Temperatur liegt bei 1200°C .

Als Regler beider Öfen sind Bitric T 1 der Fa. Hartmann & Braun eingesetzt. Die gemessene Temperaturkonstanz über mehrere Tage betrug $\pm 2^{\circ}\text{C}$ bei 1000°C . Messungen eines Längenprofils ergaben im Ofen der Probe eine $\pm 2^{\circ}$ temperaturkonstante Zone von 4 cm Länge, im Ofen des Puffers eine $\pm 10^{\circ}$ temperaturkonstante Zone über eine Länge von 8 cm.

Apparatur II

Als Heizleiter beider Öfen dient Kanthal A 1 Draht von 1,5 mm Durchmesser. Die Leistungsaufnahme wurde auf 1300 Watt begrenzt. Die erreichbare Temperatur ist 1200°C .

Die Regelung des Pufferofens erfolgte mit einem Motric-Fallbügelregler der Fa. Hartmann & Braun. Zur Regelung des Ofens, in den die Proben eingebracht wurden, dient ein Bitric M 1 derselben Firma. Die Temperaturkonstanz beläuft sich auf $\pm 2^{\circ}$ bei 1000°C . Die $\pm 2^{\circ}$ temperaturkonstante Zone ist 6 cm lang.

B 7 Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgte bei beiden Apparaturen mit Pt / PtRh(10)-Thermoelementen. Gemessen wurde gegen eine Vergleichsstelle in einer Eis-Wasser-Mischung (0°C). Die verwendeten Thermoelemente wurden mit einem geeichten des Phys.-Techn. Bundesanstalt verglichen.

Als Meßgerät diente bei der Apparatur I ein Arucomp-Punkt-durcker der Firma Hartmann & Braun. Der Meßfehler dieses Gerätes beträgt laut Werksangabe für den gemessenen Temoe-raturbereich $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Bei der Apparatur II wurde ein AZP 4 Kompensator derselben Firma mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ verwendet.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung über die bei der Temperaturmessung auftretenden Meßfehler. Die Werte be-ziehen sich auf die Genauigkeit der Temperaturangabe in den Öfen der Probe beider Apparaturen.

Tabelle 1: Fehler bei der Temperaturmessung

Fehlerart	Apparatur I	Apparatur II
Ablesegenauigkeit	$\pm 2.0 (^{\circ}\text{C})$	$\pm 0.5 (^{\circ}\text{C})$
Temperaturkonstanz	± 2.0	± 2.0
Temperaturmessung	± 1.0	± 0.5
Vergleichsstelle	± 0.8	± 0.8
Thermoelement (Eichung)	± 1.8	± 1.8
Gesamtfehler	$\pm 7.6 (^{\circ}\text{C})$	$\pm 5.6 (^{\circ}\text{C})$

Berücksichtigt man noch den Temperaturgradienten in den beiden Öfen, in die die Proben eingebracht wurden, so scheint eine Temperaturangabe mit einem Fehler von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ voll vertretbar zu sein.

B 4 Zur Sauerstoffpartialdruckmessung

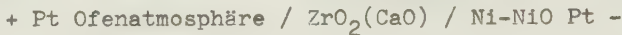
B 4.1 Beschreibung der Sauerstoffpartialdruck-Meßzelle

Wie im Abschnitt A 2 angedeutet, wurde die Sauerstoffpartialdruckmessung auf der Basis galvanischer Zellen durchgeführt. Als sauerstoffionenleitender Elektrolyt wurden gesinterte Massen aus $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ der Fa. Degussa verwendet. Die genaue chemische Zusammensetzung dieser Massen ist $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$. Ihre Anwendbarkeit umfaßt den Temperaturbereich von 600 bis ca. 1300°C . In Abbildung 3 ist das Aussehen dieser Meßzellen als Schemadarstellung zu sehen. In das Innere wurde als Referenzpuffer eine Mischung aus Ni / NiO etwa 1.5 cm hoch eingefüllt. In diese pulverige Mischung wurde sodann ein Zweiloch-Isolierröhrchen aus Pythagorasmasse fest eingepreßt, so daß der als Spitze aus dem Isolierröhrchen herausragende Platindraht Kontakt mit dem Elektrolyten bekam. Über das offene Ende des ZrO_2 -Rohres wurde ein Stück Quarzglasrohr geschoben mit Araldit-Gießharz verkittet und nach dem Evakuieren mit der Knallgasflamme abgeschmolzen. Um die Spitze des Elektrolytrohres wurde außen als Elektrode ein 1 cm breiter Streifen aus Pt-Folie gelegt und mit Platindraht fest umwickelt. Die Platindraht-Zuführung zu der äußeren Elektrode wurde ebenfalls mit

einem Keramikröhrchen isoliert, um Kontakte mit dem Elektrolyten an anderen Stellen zu verhindern.

B 4.2 Berechnungsgrundlagen zur Sauerstoffpartialdruckmessung

Durch die Verwendung von Ni / NiO als Referenzpuffer erfolgte die Sauerstoffpartialdruckmessung bei allen Versuchen gemäß folgender galvanischer Zelle:



Die + und - Zeichen obiger Kette bedeuten hier nur, daß die Zuführungen zu den betreffenden Halbelementen der Kette mit den entsprechenden Eingängen an den Meßinstrumenten verbunden wurden.

Die Nernst'sche Formel

$$(1) \quad \text{EMK} = \frac{R}{2} \frac{T}{F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{\text{I}}}{p_{\text{O}_2}^{\text{II}}} \right)^{1/2} \quad (\text{Volt}, ^\circ\text{K}, \text{atm})$$

gibt den Zusammenhang zwischen der Elektromotorischen Kraft EMK obiger galvanischer Zelle und den Logarithmen der Sauerstoffpartialdrucke zu beiden Seiten des Elektrolyten. Hierbei ist R die universelle Gaskonstante, F die Faraday-Konstante und T die absolute Temperatur. Zur praktischen Auswertung wurde Gleichung 1 unter Einbeziehung der Konstanten auf die Form

$$(2) \quad \log p_{\text{O}_2}^{\text{I}} = \frac{\text{EMK}}{4.96 \cdot 10^{-5} \cdot T} + \log p_{\text{O}_2}^{\text{II}} \quad (\text{Volt}, ^\circ\text{K}, \text{atm})$$

gebracht. Da für eine gegebene Temperatur der Sauerstoffpartialdruck des Gleichgewichts Ni / NiO bekannt ist, kann man aus der gemessenen Elektromotorischen Kraft EMK mit Hilfe Formel 2 den unbekannten Sauerstoffpartialdruck auf der linken Seite der obigen galvanischen Kette berechnen.

B 4.3 Fehler bei der EMK-Messung

Die Messung der EMK erfolgte bei der Apparatur I mit einem Differential-Voltmeter der Firma Fluke Typ 871 A, bei der Apparatur II mit einem Differenzvoltmeter der Fa. Hartmann & Braun Typ EKPV. Die Meßfehler beider Geräte faßt Tabelle 2 zusammen. Die Werte beziehen sich auf Werksangaben.

Tabelle 2: Fehler bei der EMK-Messung

Differentialvoltmeter der Fa. Fluke Typ 871 A

Differenz-Voltmeter der Fa. Hartmann & Braun, Typ EKPV

zu messende Spannung (mV)	Fluke, Typ 871 A V (mV)	H & B, Typ EKPV V (mV)
10	0.022	0.025
100	0.040	0.043
1000	0.220	0.223

Wie Tabelle 2 zeigt, sind die Meßfehler beider Geräte so gering, daß sie als Fehlerquelle bei einer Betrachtung über die Genauigkeit in der Sauerstoffpartialdruckangabe außer Acht bleiben können.

F 4.4 Einfluß des Temperaturfehlers auf die Genauigkeit der Sauerstoffpartialdruckmessung

Legt man den unter Punkt B 3 berichteten Fehler bei der Temperaturmessung von $\pm 10^{\circ}\text{C}$ für beide Apparaturen zugrunde, dann errechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der gemessenen EMK der Sauerstoffpartialdruck-Meßzellen folgende Unsicherheit in der Angabe von Sauerstoffpartialdrucken. Die Werte faßt Tabelle 3 zusammen.

Tabelle 3: Einfluß des Temperaturfehlers auf die Genauigkeit in der Angabe von Sauerstoffpartialdrucken (in $\pm \log \text{ atm}$)

gemessene EMK	500 mV	250 mV	100 mV
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)			
900	± 0.08	± 0.04	± 0.01
1000	0.07	0.03	0.01
1100	0.07	0.03	0.01
1150	0.05	0.02	0.01

Aus Tabelle 3 läßt sich ableiten, daß die Sauerstoffpartialdruckmeßwerte mit einer Unsicherheit von max. $\pm 0.08 \log \text{ atm}$ belastet sind.

B 5 Eichung der Sauerstoffpartialdruckmessung

Um eine Aussage über die Funktionstüchtigkeit der Sauerstoffpartialdruckmeßzellen unter Versuchsbedingungen zu halten, wurde folgender Eichversuch durchgeführt.

Ohne zu Evakuieren wurde die Apparatur I abgeschlossen. Bei laufender Membranpumpe wurde dann bei verschiedenen Temperaturen die EMK der Meßzelle im Ofen der Probe gemessen. Es konnte festgestellt werden, daß nach erfolgter Temperatureinregelung keine Schwankung von mehr als ± 0.5 mV beobachtbar war. Die für das Ni / NiO -Halbelement der Kette + Pt p_{O₂} Luft / ZrO₂(CaO) / Ni - NiO Pt - gemessenen Sauerstoffpartialdrucke stellt Tabelle 4 zusammen. Zum Vergleich sind die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichtes Ni / NiO angeführt, wie sie aus G.G. Charette & S.N. Flengas (24) und J.S. Hübner & M.Sato (25) erhalten wurden.

Tabelle 4: Sauerstoffpartialdruckmessung unter Versuchsbedingungen. Eichung der Meßzellen und Literaturvergleich.

Temperatur	- log p _{O₂} (24)	(atm) von Ni / NiO (25)	eigene Messung
900°C	11.90	11.89	11.95
925	11.50	11.45	11.49
975	10.70	10.61	10.63
990	10.48	10.37	10.39
1010	10.10	10.07	10.16
1040	9.78	9.62	9.61

Die eigenen Meßwerte fügen sich gut zwischen die aus der Literatur entnommenen ein. Daraus kann geschlossen werden, daß die zur Bearbeitung der unter Punkt A 1 angesprochenen Problemstellungen entwickelte Versuchsanordnung voll verwendungsfähig ist.

Das einwandfreie Funktionieren aller Meßzellen wurde vor Inbetriebnahme und in regelmäßigen Abständen zwischen den Versuchen überprüft. Für ein einwandfreies Funktionieren aller Meßzellen während der Versuchsreihen kann weiterhin die gute Übereinstimmung mit Literaturwerten über das Gleichgewicht Fe_2O_3 / Fe_3O_4 angesehen werden (siehe Abschnitt D).

C Ermittlung der Anwendungsmöglichkeiten und der Anwendungsgrenzen von Sauerstoff-Festkörperpuffern

C 1 Einstellung von Sauerstoffpartialdrucken über Festkörperpuffer

Festkörperpuffer bieten die Möglichkeit, Sauerstoffpartialdrucke in den Größenordnungen einzustellen, welche mit Gasmischungen wie CO_2 und CO oder CO_2 und H_2 nicht mehr genau erfaßt werden können, da beim Herstellen homogener Gasmischungen von Verhältnissen größer als 1000:1 beträchtliche Schwierigkeiten auftreten. Die Gleichgewichte Metall / Metalloxyd bzw. Metalloxyd I / Metalloxyd II, wobei zwei Oxide mit verschiedener Wertigkeit desselben Metallions gemeint sind, sind nach dem Phasengesetz univariant. Das bedeutet, daß bei festgelegter Temperatur

der Sauerstoffpartialdruck des Festkörpergleichgewichtes fixiert ist. Gibt man nun eine Probe und den Puffer in ein geschlossenes System, kann man die Gleichgewichtszusammensetzung der Probe bei einer bestimmten Temperatur und dem durch den Puffer vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck ermitteln. Soll die Zusammensetzung einer Mischkristallreihe in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei einer bestimmten Temperatur untersucht werden, ist eine kontinuierliche Variation des Sauerstoffpartialdruckes nötig. Mit einer Versuchsanordnung, bei der sich Probe und Puffer immer auf derselben Temperatur befinden, ist dies nicht durchführbar, denn die Univarianz des Puffergleichgewichtes läßt nur einen Sauerstoffpartialdruck zu. Die einzige Lösung besteht also darin, die Probe dem Sauerstoffpartialdruck eines anderen Puffers auszusetzen. Da jedoch die Unterschiede im Sauerstoffpartialdruck zwischen zwei verschiedenen Puffern meist sehr groß sind, erlaubt es dieses Verfahren nicht, Veränderungen in der Gleichgewichtszusammensetzung der Probe zu ermitteln, die mit kleinen Sauerstoffpartialdruckveränderungen einhergehen.

Eine kontinuierliche Veränderung des Sauerstoffpartialdruckes in kleinen Maßstäben läßt sich aber erreichen, wenn man die Probe unabhängig vom Puffer in einem andern Ofen unterbringt, und in geeigneter Weise für eine Verbindung zwischen beiden Öfen sorgt. Im ganzen System sollte sich dann der dem Puffergleichgewicht entsprechende Sauerstoffpartialdruck einstellen. Wird also die Puffertemperatur konstant gehalten, sollte über der Probe, unabhängig von

deren Temperatur, ein konstanter Sauerstoffpartialdruck zu messen sein.

C 2 Beschreibung der Versuchsdurchführung

Um die Wirkung der untersuchten Puffer unbeeinflusst studieren zu können, wurden die Versuche ohne Proben durchgeführt. Die Ergebnisse stammen aus Meßwerten, die mit beiden Apparaturen erzielt wurden. Die Ausgangsmaterialien, aus denen die Puffergemische zusammengestellt wurden, bringt Tabelle 5.

Tabelle 5: Chemikalien

Fe	Riedel-de Haen, 99.9 % Fe, p.a. Nr. 312 31
FeO	Eigene Herstellung aus Fe + Fe ₂ O ₃
Fe ₃ O ₄	Eigene Herstellung aus Fe + Fe ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	p.a. Merck Nr. 3924
Cr ₂ O ₃	Wasserfrei, Merck Nr. 2483
Ni	Riedel-de Haen, 99.8 % Ni, p.a. Nr. 136 31
NiO	Reinst, Merck, Nr. 6723
Cu	Pulver, p.a. Merck Nr. 2703
CuO	Pulver p.a. Merck Nr. 2766
MnO	Pein, Riedel-de Haen Nr. R 132 34
Mn ₃ O ₄	Ohne Angabe

Folgender Versuchsablauf erwies sich als am besten geeignet: Nach Einbringung des Puffers mit etwa 10 g, der in lockerer Schüttung in einem Alsint- oder Quarzschiff-

chen untergebracht war, wurde das ganze System evakuiert. Sobald das mit der Rotationspumpe erreichbare Vakuum von 0.1 Torr erreicht war, wurden beide Öfen angeschaltet, um Porenwasser im Puffer oder an den Wänden der Alsintrohre zu entfernen. Bei etwa 400°C wurde mit nachgereinigtem Stickstoff gespült, daraufhin wieder evakuiert. Bei 800°C wurde der Evakuierungsprozeß abgebrochen, das System mit nachgereinigtem Stickstoff bis Atmosphärendruck gefüllt und dicht abgeschlossen. Dieses Vorgehen bringt einen Vorteil: Die Temperaturen während der Versuche lagen fast generell über 800°C. Dadurch bildet sich beim weiteren Aufheizen der Öfen im System ein geringer Überdruck, der gewährleistet, daß kein störender Sauerstoff von außen durch undichte Stellen in das System eindringen kann. Da das über 800°C beheizte Volumen im Vergleich zum Restvolumen bei beiden Apparaturen nicht bedeutend ist, betrug der Überdruck, wie mit einem Quecksilberüberdruckventil nachgewiesen werden konnte, nicht einmal 40 Torr. War die gewünschte Puffertemperatur erreicht, wurde die Membranpumpe eingeschaltet, deren Aufgabe es ist, für eine Umwälzung der Ofenatmosphäre zu sorgen. Das System wurde sodann einige Stunden oder über Nacht sich selbst überlassen, um die Schaffung homogener Verhältnisse im gesamten System abzuwarten.

Die Messungen des Sauerstoffpartialdruckes am Ort der Probe erfolgten bei verschiedenen Temperaturen. Bei jeder Temperatur wurde nach etwa 30 min, mitunter auch

nach einer Stunde oder länger die Messung wiederholt, um die Gleichgewichtseinstellung überprüfen zu können. Danach wurde zur nächsten Temperatur übergegangen. Wurden am Ort der Probe und über dem Puffer der gleiche Sauerstoffpartialdruck gemessen, welcher dem Puffergleichgewicht entspricht, wurde bei konstanter Temperatur am Ort der Probe die Puffertemperatur um einen bestimmten Betrag verändert. Mit diesem Versuchsschritt kann überprüft werden, inwieweit der Puffer in der Lage ist, Abweichungen vom gewünschten Sauerstoffpartialdruck über der Probe in kurzer Zeit auszugleichen.

C 3 Versuche mit den Puffern $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{MnO} / \text{Mn}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$

Die Sauerstoffpartialdrucke der zunächst untersuchten Puffer $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{MnO} / \text{Mn}_2\text{O}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ liegen in Bereichen, die mit Gasmischungen nicht zugänglich sind. Einen Überblick über die Sauerstoffpartialdrucke dieser Gleichgewichte gibt Tabelle 6.

Tabelle 6: Sauerstoffpartialdrucke der Gleichgewichte $\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$, $\text{MnO} / \text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	700	800	900	1000
$\text{Cu} / \text{Cu}_2\text{O}$ -log p_{O_2} (atm)	10.50	8.82	7.43	6.26
$\text{MnO} / \text{Mn}_2\text{O}_4$ -log p_{O_2} (atm)	13.01	10.55	8.51	6.79
$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -log p_{O_2} (atm)	11.75	9.30	7.20	5.45

Die Meßergebnisse mit den Puffern Cu / Cu₂O und MnO / Mn₃O₄ waren in keiner Weise befriedigend. Tabelle 7 zeigt, daß der Cu / Cu₂O-Puffer erst nach langer Zeit in der Lage ist, im System einen gleichmäßigen Sauerstoffpartialdruck einzustellen (Versuche E1 und E2).

Tabelle 7: Meßergebnisse der Versuche E1 bis E3, Puffer Cu / Cu₂O

Vers.	am Puffer			an der Probe		Dauer
	T(°C)	-log p _{O₂} (atm)		-log p _{O₂} T-Intervall (Std.)		
		Sollwert gem.		(atm)	(°C)	
E1	863	7.80	6.78	4.34-4.46	750-1000	5
E2	800	8.75	7.05	6.85	985	30
E3	900	7.35	5.80-4.0	7.80-3.80	870-1180	24

Der Sollwert des Gleichgewichts Cu / Cu₂O wird jedoch in keinem Fall erreicht. Bei Versuch E3 befand sich zusätzlich eine Fe₂O₃-Probe (0.2 g) im System. Die Ergebnisse dokumentieren einen Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes an der Probe wie auch über dem Puffer. Dieser Anstieg steht in Abhängigkeit von der Proben temperatur. Aus den Zahlenwerten, die im Bereich des Fe₂O₃ / Fe₃O₄-Gleichgewichtes liegen, kann man ableiten, daß infolge der Sinterung des Puffers seine Wirksamkeit so unzureichend ist, daß der Sauerstoffpartialdruck im System von der Probe bestimmt wird.

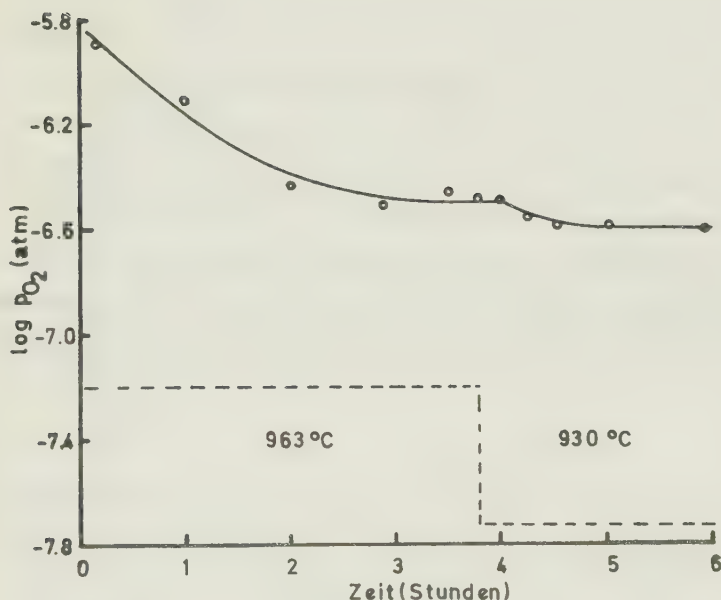


Abbildung 4: Zum Versuch E 6. Sauerstoffpartialdruck-Verlauf am Ort der Probe (o, T = 960°C) in Abhängigkeit von der Zeit und verschiedenen Temperaturen des MnO / Mn₂O₄-Puffers, dessen Sollwertverlauf gestrichelt eingetragen ist. Die Unterschiedlichkeit beider Kurven dokumentiert, daß infolge der Sinterung des Puffers dessen Kapazität vor Erreichen des Sollwertes bereits erschöpft ist.

Etwas zufriedenstellender waren die Meßergebnisse mit dem Puffer MnO / Mn₂O₄, dessen Reaktionsfähigkeit immerhin so gut ist, daß der Sollwert annähernd erreicht wird (siehe Abbildung 4). Wie aus dem Verlauf der Meßwerte jedoch hervorgeht, ist der Puffer nicht mehr in der Lage, weiteren Sauerstoff aufzunehmen, so daß er bei der Spinnellsynthese nicht eingesetzt werden kann.

In Abbildung 5 ist die Wirkungsweise des $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ - Puffers zu sehen. Die Ergebnisse zeigen einen Ausschnitt aus dem Versuch E 4, wobei die Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks bis zum ersten Sollwert weggelassen wurde. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, daß der Puffer in der Lage ist, im ganzen System einen dem Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ entsprechenden Sauerstoffpartialdruck einzustellen. Die über dem Puffer und an der Probe gemessenen Werte stimmen gut überein. Auch die Einstellung auf neue Werte stimmen gut überein. Auch die Einstellung auf neue

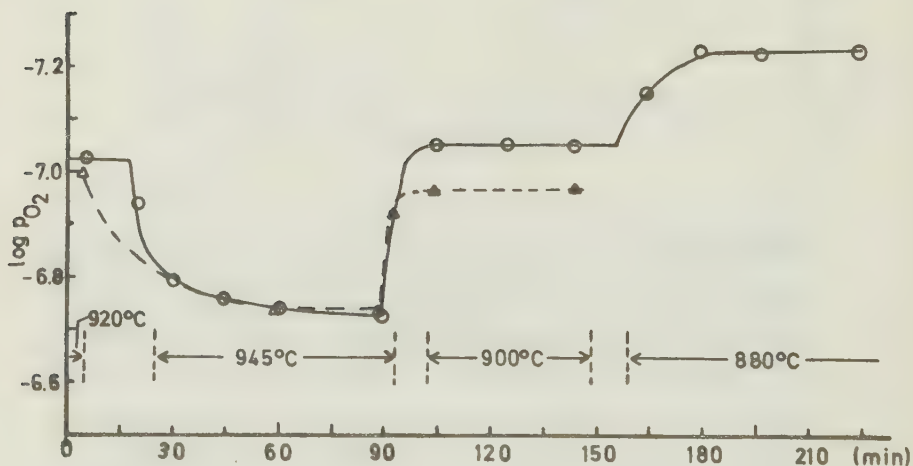


Abbildung 5: Zum Versuch E 4. Am Ort der Probe bei konstanter Temperatur (970°C) gemessener Sauerstoffpartialdruck (o) in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen des $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Puffers und der Zeit. Die gleichzeitig über dem Puffer gemessenen Sauerstoffpartialdrücke (Δ) sind durch die gestrichelte Linie verbunden. Der Sauerstoffpartialdruck am Ort der Probe steht in recht guter Abhängigkeit von dem am Puffer. Auch die Einstellung auf die neuen Gleichgewichtswerte erfolgt in hinreichend kurzer Zeit.

Gleichgewichtswerte geht hinreichend schnell vonstatten, da der Puffer noch voll funktionstüchtig ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß von allen untersuchten Puffern allein der Puffer $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ eine sichere und vorhersagbare Einstellung von Sauerstoffpartialdrücken ermöglicht. Er ist auch reaktionsfähig genug, kleinere Schwankungen in kürzester Zeit auszugleichen. Eine Überprüfung der eingestellten Sauerstoffpartialdrücke mit galvanischen Meßzellen ist jedoch in jedem Falle empfehlenswert.

C 4 Versuche mit dem Puffer Ni / NiO

Die Sauerstoffpartialdrücke des Gleichgewichtes Ni / NiO bewegen sich in Größenordnungen, die auch mit Gasmischapparaturen leicht zugänglich sind. Eine Aufstellung gibt Tabelle 8.

Tabelle 8: Sauerstoffpartialdrücke des Gleichgewichtes Ni / NiO (nach G.G.Charette & S.N.Flengas, 24)

Temperatur (°C)	700	800	900	1000
$-\log p_{\text{O}_2}$ (atm)	16,29	13,87	11,89	10,35

Wie bereits kurz in A 1 ausgeführt wurde, bestimmen Gase den Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Temperatur. Soll also in einem Versuch das Verhalten einer Probe bei kontinuierlicher Temperatur-

steigerung, aber festgelegtem Sauerstoffpartialdruck untersucht werden, ist eine stufenlose Veränderung des Mischungsverhältnisses der Gase notwendig, um den Sauerstoffpartialdruck konstant zu halten. Experimentell erfordert dies einen großen Aufwand, demgegenüber die Sauerstoffpartialdruckeinstellung über Festkörperpuffer leicht zu bewerkstelligen ist. In diesem Sinne ist es also, bezogen auf die gestellten Probleme, durchaus angebracht zu überprüfen, in welchem Umfang Festkörperpuffer auch in den Sauerstoffpartialdruckbereichen, die mit Gasmischapparaturen zugänglich sind, eine wünschenswerte Erweiterung der Experimentiermöglichkeiten herbeiführen können.

Die acht durchgeführten Versuche, unter Vakuum und in Stickstoffatmosphäre sowie bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten brachten alle gleiche Resultate. Über dem Puffer wurden Sauerstoffpartialdrucke gemessen, welche exakt denen des Ni / NiO -Gleichgewichtes entsprachen. Zur Erläuterung der Meßwerte, die am Ort der Probe erhalten wurden, wurden die zwei Versuche E 5 und E 8 ausgewählt, deren Ergebnisse Abbildung 6 zusammenfaßt. Die konstanten Temperaturen des Puffers betrugen 945 bzw. 785°C. Setzt man voraus, daß der Sauerstoffpartialdruck am Ort der Probe vom Puffer bestimmt wird, dann lassen sich zwei Sollwertkurven berechnen, die in Abhängigkeit von der Temperatur die EMK der Meßkette + Pt p_{O_2} am Ort der Probe / $ZrO_2(CaO)$ / Ni - NiO Pt- beschreiben, mit der der Sauerstoffpartialdruck an der Probe gemessen wird. Befinden sich im Verlauf der Temperaturveränderung am Ort der Probe diese und der Puffer

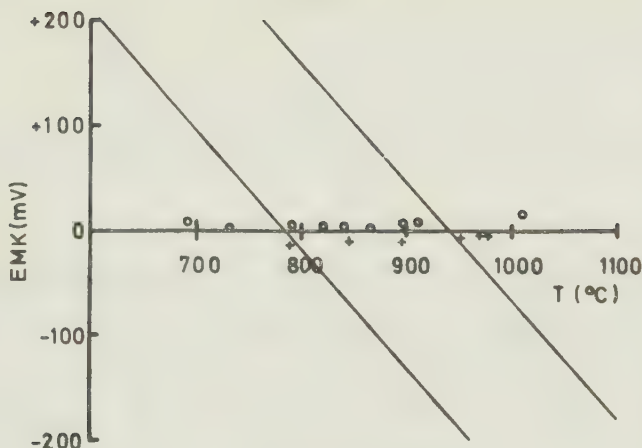


Abbildung 6: Zu den Versuchen E 5 und E 8. Am Ort der Probe mit einer Ni/NiO-Vergleichszelle gemessene EMK bei Temperaturen des Ni/NiO-Puffers von 945(o) bzw. 785°C(+). Die durchgezogenen Linien sind berechnete Sollwertkurven, die sich gemäß der Meßkette + Pt p_{O_2} am Ort der Probe/ZrO₂(CaO)/Ni-NiO Pt - ergeben müßten.

auf gleicher Temperatur, so muß an dieser Stelle die EMK der Meßkette Null sein (siehe Abbildung 6).

Die Meßwerte, die in beiden Versuchen erhalten wurden, weichen, wie Abbildung 6 zeigt, vollkommen von der theoretischen Sollwertkurve ab. Ihre Lage nahe bei EMK = 0 läßt vielmehr den Schluß zu, daß der Sauerstoffpartialdruck am Ort der Probe durch ein vom Puffer unabhängiges Gleichgewicht gesteuert wird.

Folgende Überlegungen wurden angestellt¹, um dieses Ergebnis zu erklären:

- 1) Störende Restgase im System, die den Sauerstoffpartialdruck beeinflussen können, sind in erster Linie CO₂ und H₂O.

Beide Gase dissoziieren in Abhängigkeit von der Temperatur nach den Beziehungen :



aus denen sich durch Differenzbildung das Wassergasgleichgewicht



ergibt. Die Sauerstoffpartialdrucke dieses Gleichgewichtes stehen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis, das sich durch $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2}$ beschreiben läßt. Ist also der am Ort der Probe gemessene Sauerstoffpartialdruck durch die Dissoziation der Gase CO_2 und H_2O bestimmt, dann muß dieser zu den Sauerstoffpartialdruckisobaren des Wassergasgleichgewichtes in Beziehung zu bringen sein.

2) Über dem Puffer Ni / NiO wird den das Wassergasgleichgewicht bildenden Komponenten ein Mischungsverhältnis $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{H}_2}$ aufgeprägt, welches vom Sauerstoffpartialdruck des Puffers bestimmt wird.

Ist die Annahme richtig, daß die am Ort der Probe gemessenen Sauerstoffpartialdrucke vom Wassergasgleichgewicht bestimmt sind, dann müssen diese Werte in einem Diagramm, welches die Sauerstoffpartialdrucke des Wassergasgleichgewichtes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und der Temperatur angibt, auf vertikalen Linien liegen. Zusätzlich müssen diese vertikalen Linien die univariante Kurve des Puffergleichgewichtes bei derjenigen Temperatur schneiden, bei der der Puffer in dem betreffenden Versuch gehalten wurde.

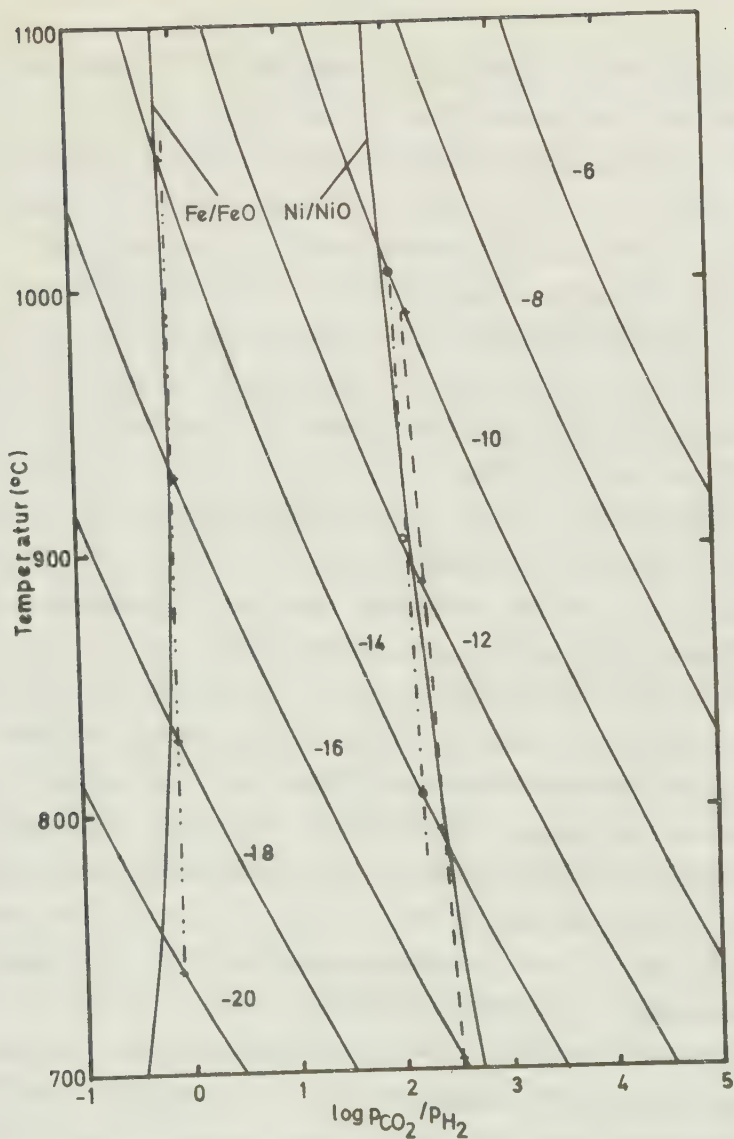


Abbildung 7: Sauerstoffpartialdruckisobaren in $\log \text{atm}$ in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis CO_2/H_2 . Eingezeichnet sind die univarianten Kurven der Gleichgewichte Fe/FeO und Ni/NiO und die in den Versuchen F 8 (+, ---), F 5 (o, ---) und F 9 (+, ----) an Ort der Probe gemessenen Sauerstoffpartialdrücke. Die Lage der Meßwerte auf annähernd vertikalen Linien verdeutlicht den maßgebenden Einfluß der Restgase CO_2 und H_2O auf den an der Probe herrschenden Sauerstoffpartialdruck.

Abbildung 7 ist äquivalent zu Abbildung 1 und zeigt die Sauerstoffpartialdruckisobaren des Wassergasgleichgewichtes als Funktion der Temperatur und des Mischungsverhältnisses. Zusätzlich enthält die Abbildung die univariante Kurve des Gleichgewichtes Ni / NiO . Die Meßwerte der Versuche E 5 und E 8, die Abbildung 6 enthält, wurden in $\log \text{ atm}$ Sauerstoffpartialdruck umgerechnet und eingetragen. Man sieht deutlich, daß sie auf annähernd vertikalen Linien liegen, und zu einem Mischungsverhältnis in Beziehung stehen, welches durch das Puffergleichgewicht bestimmt ist. Daß diese Linien leicht nach links geneigt sind, läßt sich durch folgende Überlegung erklären. Die Sauerstoffpartialdrucke, die von den dissoziationsfähigen Komponenten des Wassergasgleichgewichtes "erzeugt" werden müssen, sind im Verhältnis zum Gesamtdruck dieser Komponenten in der Gasphase verhältnismäßig hoch. Als Gesamtdruck für CO_2 und H_2O kann für die Versuchsbedingungen 10^{-6} atm abgeschätzt werden. Für diesen Fall darf aber nicht mehr angenommen werden, daß die Dissoziation den Gesamtdruck unbeeinflusst läßt. Folgerichtig sind also auch die Linien leicht nach links geneigt, d.h. zu Mischungsverhältnissen, die einem geringeren CO_2 -Anteil entsprechen.

Desgleichen kann man die Schnittpunkte mit der univarianten Kurve des Gleichgewichtes Ni / NiO bei etwa 790 bzw. 930°C bestimmen. Beide Temperaturen stehen mit den Puffer-temperaturen von 945 und 785°C beider Versuche in gutem Einklang.

Aus der Übereinstimmung der Meßergebnisse mit den vorher angestellten theoretischen Überlegungen geht hervor, daß

der Sauerstoffpartialdruck, der in den Versuchen E 5 und E 8 an der Probe gemessen wurde, vom Wassergasgleichgewicht bestimmt ist, wobei das Mischungsverhältnis der Gas-komponenten vom Puffer festgelegt wird.

Die Richtigkeit dieser Überlegungen kann noch durch ein weiteres Ergebnis gestützt werden. Die univariante Kurve des Ni /NiO-Gleichgewichtes verläuft, siehe Abbildung 7, mit leicht negativer Steigung durch das Diagramm, welches die Sauerstoffpartialdruckisobaren des Wassergasgleichgewichtes wiedergibt. Hält man nun die Probertemperatur konstant, und senkt die Puffertemperatur ab, dann bestimmt der Puffer ein neues Mischungsverhältnis, welches in Richtung CO₂-Zunahme verschoben ist. Damit müßte der Sauerstoffpartialdruck am Ort der Probe, entsprechend dem verschobenen Mischungsverhältnis, leicht ansteigen. Tabelle 9 bringt die Meßergebnisse des Versuches E 5, der entsprechend obigen Überlegungen durchgeführt wurde. Ausgangsbedingungen waren 940°C Puffertemperatur und 975°C an der Probe. Eine Absenkung der Puffertemperatur auf 910°C bewirkt einen Anstieg des Sauerstoffpartialdruckes an der Probe auf -10.71 log atm, während sich über dem Puffer der niedrigere Sauerstoffpartialdruck des Ni /NiO-Gleichgewichtes zu -11.76 log atm einstellt. Umgekehrt konnte auch festgestellt werden, daß eine Erhöhung der Puffertemperatur eine Erniedrigung des Sauerstoffpartialdrucks an der Probe nach sich zieht, was ebenfalls aus der negativen Steigung der Kurve des Ni / NiO-Gleichgewichtes folgt. Das Resultat bringt gleichfalls Tabelle 9. Die Ausgangsbedingungen waren 940°C Puf-

fertemperatur und 890°C an der Probe, die konstant gehalten wurden. Durch die Erhöhung der Puffertemperatur steigt der Sauerstoffpartialdruck am Puffer auf $-10.75 \log \text{atm}$. Am Ort der Probe dagegen wird er von -12.30 auf $-12.34 \log \text{atm}$ abgesenkt. Diese Absenkung entspricht

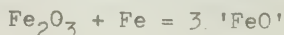
Tabelle 9: Einfluß der Puffertemperatur auf den Sauerstoffpartialdruck an der Probe

Puffer Versuch-Nr.	am Puffer		an der Probe	
	T ($^{\circ}\text{C}$)	$-\log p_{\text{O}_2} (\text{atm})$	T ($^{\circ}\text{C}$)	$-\log p_{\text{O}_2} (\text{atm})$
Ni / NiO E 5	940	11.27	975	10.74
	910	11.76	975	10.71
	940	11.27	890	12.30
	970	10.75	890	12.34
Fe / FeO E 9	970	15.40	978	15.09
	942	15.99	978	15.13

einem in Richtung H_2 verschobenen Mischungsverhältnis, welches auch der Verlauf der Kurve des Ni / NiO-Gleichgewichtes vorschreibt.

C 5 Versuche mit dem Puffer Fe / FeO

Um die Richtigkeit der Ergebnisse aus den Versuchen mit Ni / NiO als Puffersubstanz zu überprüfen, wurde ein zusätzlicher Versuch mit Fe / FeO als Puffer durchgeführt. Die Herstellung von FeO erfolgte gemäß



in evakuierten Quarzglasampullen bei 1000°C, da FeO im Handel nicht erhältlich ist. Die Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichtes Fe / FeO zwischen 700 und 1000°C sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Sauerstoffpartialdrucke des Gleichgewichtes Fe / FeO (nach G.G.Charette & S.N.Flengas, 24)

Temperatur (°C)	700	800	900	1000
- log p _{O₂} (atm)	21.60	18.96	16.76	14.91

Im Vergleich läßt sich sehen, daß die Sauerstoffpartialdrucke dieses Gleichgewichtes unter denen des Gleichgewichtes Ni / NiO liegen. Der im Fall von Ni / NiO als Puffersubstanz festgestellte Einfluß der Restgase auf die Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes sollte auch hier deutlich hervortreten.

Die Ergebnisse des Versuchs E 9 sind in Abbildung 7 zu sehen. Man erkennt, daß die am Ort der Probe gemessenen Sauerstoffpartialdrucke wie beim Ni / NiO auf einer vertikalen Linie liegen, mit der sich ein Mischungsverhältnis CO₂ / H₂ ablesen läßt, welches für den Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes am Ort der Probe verantwortlich ist. Im Gegensatz zu den Versuchen E 5 und E 8 liegen die Meßpunkte hier auf einer genau vertikalen Linie. Die Dissoziation der Gase ist also so gering, daß ihr Gesamtdruck davon nicht sichtbar beeinflußt wird.

Der Fe / FeO-Puffer wurde bei Versuch E 9 auf 970°C gehalten. Man sieht aus Abbildung 7, daß die vertikale

Linie die univariante Kurve des Fe / FeO-Gleichgewichts in diesem Temperaturbereich berührt. Damit ist auch die zweite Bedingung erfüllt, die als Nachweis dafür anzusehen ist, daß der Sauerstoffpartialdruck am Ort der Probe vom Wassergasgleichgewicht bestimmt ist.

Die univariante Kurve des Fe / FeO-Gleichgewichtes verläuft sehr steil, aber mit sichtbar positiver Neigung durch das Diagramm der Abbildung 7. Eine Absenkung der Puffertemperatur hat somit eine Verschiebung des Verhältnisses CO_2 / H_2 in Richtung auf H_2 zufolge, im Gegensatz zum vorhin besprochenen Fall des Ni / NiO. Damit sollte hier ein Absinken des Sauerstoffpartialdruckes am Ort der Probe in Erscheinung treten. Die Meßwerte dieses Versuchsschrittes enthält wiederum Tabelle 9. Die am Puffer bei 970 bzw. 942°C gemessenen Sauerstoffpartialdrucke entsprechen dem Gleichgewicht Fe / FeO nahezu ideal. Am Ort der Probe tritt in Übereinstimmung mit der positiven Steigung der Fe / FeO-Kurve nach Erniedrigung der Puffertemperatur auf 942°C ein Absinken des Sauerstoffpartialdrucks von -15.09 auf - 15.13 log atm ein.

Damit kann als erwiesen angesehen werden, daß die Beeinflussung des Sauerstoffpartialdrucks durch die Restgase im System bzw. über das Wassergasgleichgewicht nicht spezifisch an den Ni / NiO-Puffer gebunden ist, sondern generell dann auftritt, wenn mit Hilfe von Festkörperpuffern Sauerstoffpartialdrucke in diesen Größenordnungen eingestellt werden sollen.

C 6 Diskussion der Meßergebnisse

Aus den unter den Punkten C 3 und C 5 berichteten Ergebnissen geht hervor, daß einerseits Sinterung des Puffers, zum anderen in Bereichen niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks die Beeinflussung durch Restgase eine Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes gemäß der univarianten Puffergleichgewichte unmöglich macht. Befinden sich Puffer und Probe auf gleicher Temperatur, so ist der Einfluß der Restgase ohne Belang, denn der Puffer zwingt den Restgasen seinen Sauerstoffpartialdruck auf. Dies ist auch der Grund dafür, daß über den Puffern Ni / NiO und Fe / FeO jeweils die Sauerstoffpartialdrucke dieser Gleichgewichte gemessen wurden. Befinden sich jedoch Puffer und Probe räumlich getrennt und auf verschiedenen Temperaturen, wie es die verwendete Versuchsanordnung vorschreibt, dann wird das Gasgemisch, dessen Mischungsverhältnis vorher vom Puffer festgelegt wurde, an der Probe vom Puffer unbeeinflusst wirksam.

Diesen Einfluß des Mischungsverhältnisses der Gase auf den Sauerstoffpartialdruck könnte man bewußt einsetzen, um an der Probe unabhängig von deren Temperatur mit Hilfe von Festkörperpuffern einen konstanten Sauerstoffpartialdruck einzustellen. Dazu wäre es nötig, bei Veränderung der Proben temperatur jeweils durch Temperaturveränderung des Puffers das Mischungsverhältnis der Gase so zu verändern, daß der Sauerstoffpartialdruck an der Probe konstant bleibt. Um die Durchführbarkeit dieser Überlegung zu untersuchen, wurden die univarianten Kurven mehrerer Oxidgleichgewichte in das bekannte Diagramm eingetragen, welches die Sauerstoff-

partialdruckisobaren in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis CO_2 / H_2 wiedergibt. Abbildung 8 zeigt jedoch, daß die Kurven aller univarianten Oxidgleichgewichte sehr steil durch dieses Diagramm verlaufen. Eine Temperaturveränderung des Puffers hat demnach nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Verschiebung des Mischungsverhältnisses. Auch die Kurven anderer univarianter Metall / Metalloxid bzw. Metalloxid I / Metalloxid II Gleichgewichte sind, wie sich anhand thermodynamischer Überlegungen nachweisen läßt, alle von derselben Form wie die der verwendeten Puffer, und würden ebenfalls sehr steil durch dieses Diagramm verlaufen. Demnach scheidet also die Möglichkeit aus, durch Veränderung der Puffer-temperatur die Mischungsverhältnisse des Wassergasgleichgewichtes so zu beeinflussen, daß der Sauerstoffpartialdruck bei allen Temperaturen an der Probe konstant bleibt.

Eine weitere Möglichkeit, den unerwünschten Einfluß der Restgase zu verhindern, liegt in der quantitativen Entfernung dieser Gase aus dem System. Die Komponenten, welche das Wassergasgleichgewicht aufbauen, sind H_2O , CO_2 , CO , H_2 und O_2 . Der Sauerstoff kann bei der Betrachtung außer Acht bleiben, denn zu seiner Entfernung steht der Puffer zur Verfügung. Zur Entfernung der anderen Komponenten bieten sich eine Reihe von handelsüblichen Gasreinigungsmitteln an.

Entfernung von H_2O : Das am besten wirksame Trockenmittel ist P_2O_5 . Es entfernt H_2O bis $2 \cdot 10^{-5}$ mg/Liter. Das ergibt

etwa $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-7}$ atm. Die Trockenwirkung bis zum letzten Reinheitsgrad erfolgt jedoch sehr langsam.

Entfernung von CO_2 : mit KOH-Lauge oder feuchtem BaOH. Die erzielbare Reinigungswirkung liegt bei ca. 10^{-5} atm p_{CO_2} . Beide Mittel haben jedoch den Nachteil, daß sie Verunreinigung an H_2O mit sich bringen. Die Reinigungswirkung von Natronasbest liegt etwas unterhalb dem vorhin angegebenen Wert.

Entfernung von H_2 : Die Adsorptionswirkung von Pd-Schwamm beträgt bis 60 ml H_2/g , ist aber $\sqrt{p}$ proportional. Aus der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{p}, \text{H}_2\text{O}}$, und dem abschätzbaren Gesamtdruck $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ atm im System kann man den p_{H_2} im System überschlagsmäßig mit 10^{-7} atm angeben. Ob Pd-Schwamm bei solch geringen Wasserstoffpartialdrücken noch wirksam ist, liegen keine Daten vor.

Entfernung von CO: Ein Nachweis von CO bis 10^{-7} % ist durch Silicagel möglich, welches mit schwefelsaurer Ammoniummolybdatlösung und PdCl_2 imprägniert ist. Eine einfachere Lösung bietet die Oxidation zu CO_2 mit Hilfe des BTS-Cu-Katalysators und nachfolgender Entfernung des CO_2 .

Aus der obigen Aufstellung geht hervor, daß die zur Verfügung stehenden Reinigungsmittel mitunter einen größeren apparativen Aufwand erfordern. Es ist deshalb vor ihrer Anwendung zu fragen, ob ein nutzbringender Einsatz überhaupt möglich ist. Eine Abschätzung der Versuchsbedingungen liefert, entsprechend dem erreichten Vakuum von 0.1 Torr,

einen p_{H_2O} bzw. p_{CO_2} von ca. 10^{-6} atm im System, wenn man die Partialdrucke von CO_2 und H_2O in der Luft zu 20 Torr annimmt. Der als Inertgas verwendete Stickstoff ist lt. Werksangabe frei von Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen. Es läßt sich aus der obigen Aufstellung also zeigen, daß die Reinigung an Festgasen mit den aufgeführten Mitteln unter idealen Bedingungen gerade in die Größenordnungen reicht, die mit dem Vakuum erreichbar sind.

Um eine Vorstellung über den geforderten Reinheitsgrad zu gewinnen, unter dem eine Verwendung von Ni / NiO oder Fe / FeO als Puffer möglich ist, wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und von verschiedenen Gesamtdrücken der Gase CO_2 und H_2O die Sauerstoffpartialdrucke errechnet, welche aus der Eigendissoziation dieser Gase resultieren. Die Berechnung erfolgte über den Dissoziationsgrad α gemäß der Näherungsformel

$$K_{p,CO_2,H_2O} = \alpha^3 P/2$$

Diese Formel ist anwendbar, wenn α nur einige Prozent beträgt. In Abbildung 8 sind für angenommene Gesamtdrucke von 1 , 10^{-2} (Luft) und 10^{-6} (Versuchsbedingungen) atm die errechneten Kurven a, b und c eingetragen. Da die Dissoziationskonstanten von CO_2 und H_2O in dem betrachteten Temperaturintervall annähernd gleich groß sind, fallen die Werte in dieser Darstellung auf einer Kurve zusammen. Bei Kurve c beträgt α auch bei $1100^\circ C$ nur 0.1 %, so daß die Anwendung obiger Formel gerechtfertigt ist.

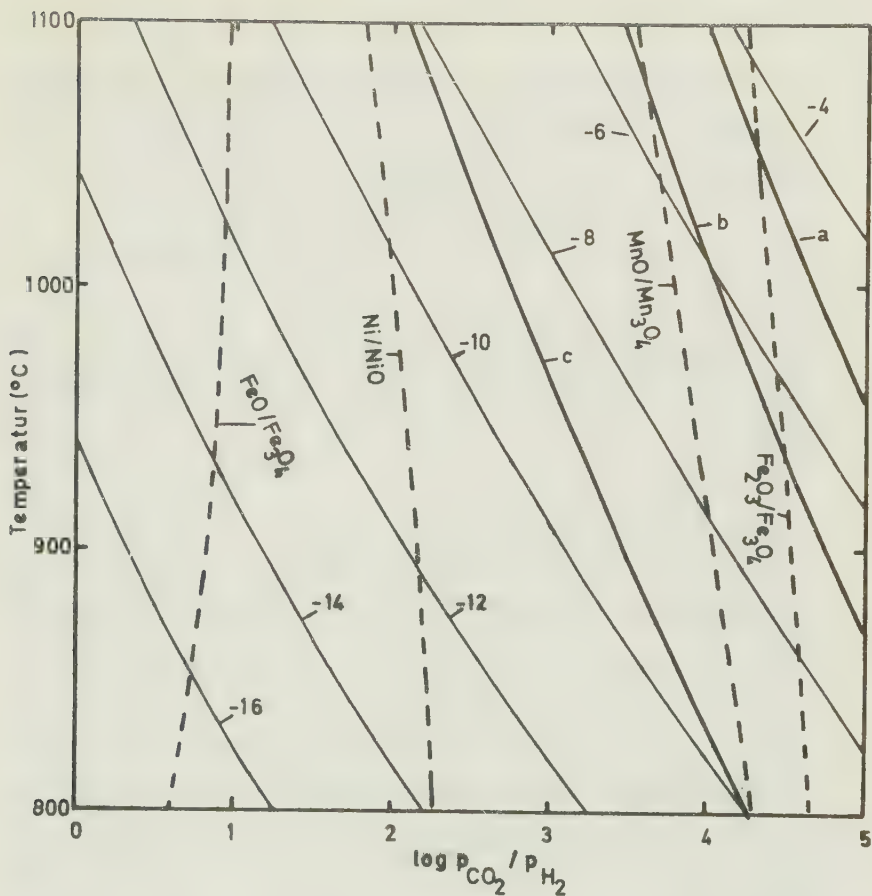


Abbildung 8: Sauerstoffpartialdruckisobaren in log atm in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Verhältnis CO_2/H_2 . Der steile Verlauf der univarianten Gleichgewichtskurven Metall/Metalloxid bzw. Metalloxid I/Metalloxid II bedingt, daß eine Veränderung der Temperatur, bei der diese Sauerstoffpartialdrücke gehalten werden, sich nur unwesentlich auf das Mischungsverhältnis der im System befindenden Gase CO_2 , CO , H_2O und H_2 auswirkt, so daß der Sauerstoffpartialdruck an der Probe nicht durch Regulierung der Puffertemperatur über größere Temperaturintervalle konstant gehalten werden kann. Die dick ausgezogenen Linien a, b, c geben den durch die Eigendissoziation von CO_2 und H_2O erzeugten Sauerstoffpartialdruck wieder, bei einem Gesamtdruck von 1(a), $2.6 \cdot 10^{-2}$ (b) und 10^{-6} atm(c). Die Sauerstoffpartialdrücke der Gleichgewichte $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ bzw. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ liegen im gesamten Temperaturintervall höher als die durch die Eigendissoziation von CO_2 und H_2O unter Versuchsbedingungen (Kurve c) erzeugten Sauerstoffpartialdrücke.

Die Konzeption der Sauerstoffpartialdruckeinstellung über Festkörperpuffer fordert für den Fall dieser Apparatur, bei der Puffer und Probe räumlich voneinander getrennt sind, daß der vom Puffer erzeugte freie Sauerstoff den Sauerstoffpartialdruck im ganzen System bestimmt. Damit dies gewährleistet ist, muß dieser größer sein als derjenige, welcher durch Dissoziation von CO_2 und H_2O gemäß ihrem Gesamtdruck bei allen Temperaturen erzeugt werden kann.

Aus Abbildung 8 kann man sehen, daß der von den Gleichgewichten $\text{MnO} / \text{Mn}_3\text{O}_4$ oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ erzeugte freie Sauerstoff einen größeren Partialdruck bewirkt als die Gase CO_2 und H_2O unter den Versuchsbedingungen zwischen 800 und 1100°C durch Dissoziation hervorbringen können. Beide Puffer sind also, sofern sie nicht durch Sinterung inaktiv werden, unter diesen Bedingungen zur Sauerstoffpartialdruckeinstellung verwendbar (Kurve c). Weiterhin geht aus den Schnittpunkten der Kurve b, bei deren Berechnung der Partialdruck dieser Gase in Luft zugrunde gelegt wurde, mit den Kurven dieser Puffergleichgewichte hervor, daß beide Puffer prinzipiell oberhalb ca. 970°C bzw. 1090°C auch ohne vorheriges Evakuieren einsetzbar sind. Der Schnittpunkt der Kurve a mit der des Gleichgewichtes $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ bei etwa 1060°C zeigt, daß dieser Puffer auch in reiner CO_2 oder H_2O Atmosphäre von 1 atm Gesamtdruck oberhalb dieser Temperatur anwendbar ist, sofern seine Menge groß genug ist, daß keine vollständige Oxidation eintreten konnte.

Da im gesamten Temperaturbereich die der Kurve c entsprechenden Sauerstoffpartialdrucke über denen der Gleichgewichte Ni / NiO und Fe / FeO liegen, scheiden beide Puffer zur Sauerstoffpartialdruckeinstellung bei den gewählten Anforderungen aus.

Es bleibt noch zu klären, bis zu welchem Reinheitsgrad die Restgase CO_2 und H_2O entfernt werden müßten, um die Anwendung von Ni / NiO als Puffer möglich zu machen. Für einen angenommenen Gesamtdruck von 10^{-13} atm dieser Gase wurden deshalb die Sauerstoffpartialdrucke berechnet, die in Abhängigkeit von der Temperatur infolge der Dissoziation resultieren. Da obige Formel allein gültig ist, wenn α nur wenige Prozent beträgt, stellen die errechneten Werte lediglich eine grobe Näherung dar, die aber hinreichend sein sollte. Abbildung 9 enthält die berechnete Kurve, für die nur der angenommene Wasserdampfgesamtdruck angegeben ist, da die entsprechende Kurve für CO_2 deckungsgleich ist. Der Schnittpunkt mit dem Ni / NiO -Gleichgewicht liegt bei annähernd 750°C , mit dem Fe / FeO -Gleichgewicht erst bei etwa 1050°C . Der Sauerstoffpartialdruck dieser Gleichgewichte überschreitet also erst oberhalb der angegebenen Temperaturen den der Dissoziationsgleichgewichte CO_2 und H_2O .

Wie aus obiger Überlegung hervorgeht, werden für den Reinheitsgrad der Atmosphäre große Anforderungen gestellt, wenn Ni / NiO , Fe / FeO , Mn / MnO oder $\text{FeO} / \text{Fe}_3\text{O}_4$ unter den gewünschten Bedingungen zur Sauerstoffpartialdruckeinstellung verwendet werden sollen. Diese Reinheitsgrade

sind mit den herkömmlichen Chemikalien zur Gasreinigung nicht zu erzielen, wie aus der vorhin gebrachten Zusammenstellung sichtbar ist. Vielmehr ist zu fragen, ob die Forderung nach einer so weitgehenden Reinigung der Atmosphäre des Systems überhaupt physikalisch sinnvoll ist. Die Beziehung

$$N_i = 7.34 \cdot 10^{18} \cdot p_i \text{ (Teilchen/cm}^3\text{)}$$

(vgl. H.H.Möbius, 23) gibt die Teilchenzahl N_i einer Molekülsorte pro cm^3 in Abhängigkeit vom Partialdruck p_i bei 1000°K an. Einem Sauerstoffpartialdruck von $-19 \log \text{ atm}$, etwa der des Gleichgewichtes Fe / FeO bei 800°C , entspricht demnach ca. 1 Molekül O_2/cm^3 . Der Schnittpunkt der Kurve $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-13}$ mit der des Ni / NiO -Gleichgewichtes liegt bei angenähert $-15 \log \text{ atm}$ Sauerstoffpartialdruck. Es kommen also etwa 10^3 Moleküle O_2/cm^3 . Die Sauerstoffpartialdruck-einstellung über Festkörperpuffer, die ja über den freien Sauerstoff erfolgen muß, ist also im Falle derartig niedriger Sauerstoffpartialdrucke physikalisch nicht durchführbar, da von solch geringen Konzentrationen keine physikalisch meßbaren Effekte zu erwarten sind. Von solch niedrigen Sauerstoffpartialdrucken zu sprechen ist eigentlich nur dann sinnvoll, wenn diese einem dynamischen Gleichgewicht zugeordnet sind, welches bewirkt, daß die Summe der pro Zeiteinheit in einem bestimmten Volumen auftretenden Moleküle O_2 kleiner als die Zeiteinheit ist.

Abbildung 9 bringt nochmals in übersichtlicherer Darstellung als Abbildung 8 die univarianten Kurven verschiedener, gut untersuchter Oxidgleichgewichte (nach G.G.Charette & S.N. Flengas, 24 und J.S. Hübner & M. Sato, 25) zusammen

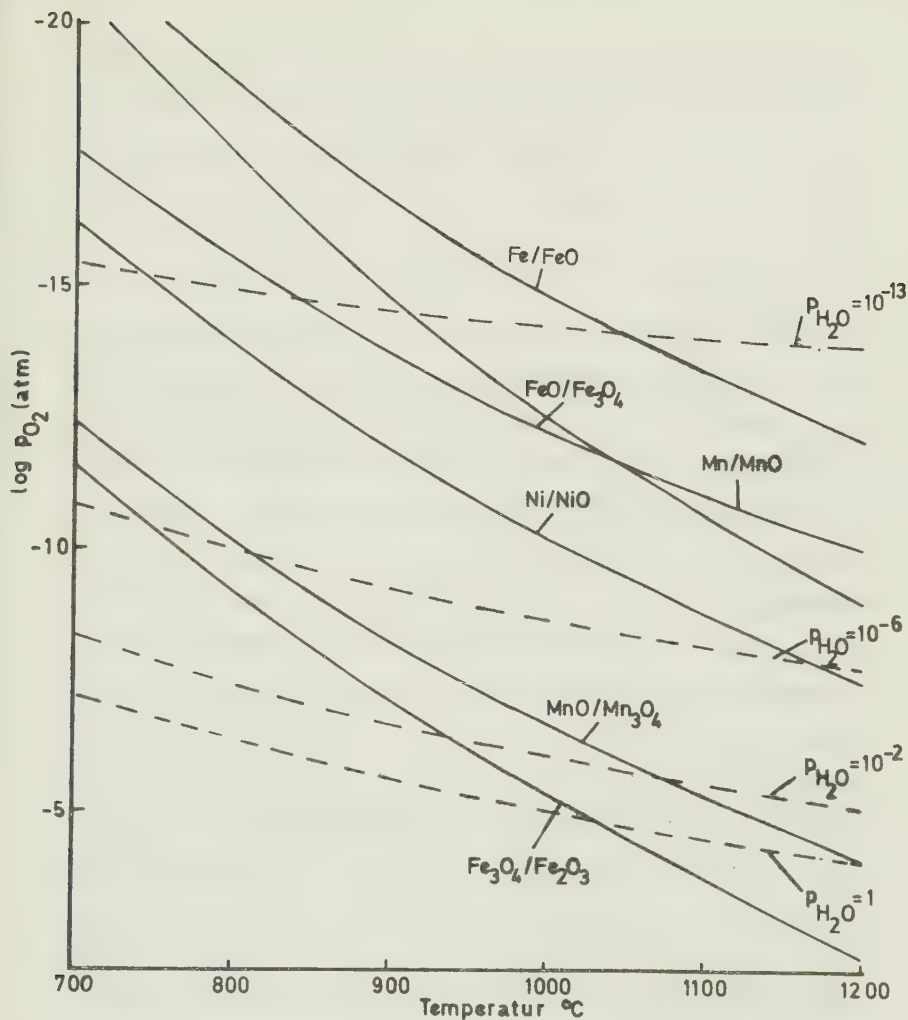


Abbildung 9: Sauerstoffpartialdrucke einiger Oxidgleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelten Kurven entsprechen Sauerstoffpartialdrücken, die sich infolge der Eigendissoziation von H_2O in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Wasserdampfdruck (in atm) einstellen. Erst wenn der den Festkörpergleichgewichten zugehörige Sauerstoffpartialdruck größer ist als der durch die Wasserdampfdissoziation unter den gegebenen Bedingungen erzeugte, wird der Sauerstoffpartialdruck im gesamten System bei allen Temperaturen allein durch die Puffergleichgewichte bestimmt.

mit den Sauerstoffpartialdrücken des Dissoziationsgleichgewichtes von H_2O bei verschiedenen Gesamtdrücken. Da die Kurven für CO_2 in diesem Maßstab wiederum deckungsgleich wären, verstehen sich diese Kurven auch für CO_2 . Unter den in den Apparaturen I und II gegebenen Versuchsbedingungen, die angenähert 10^{-6} atm Wasserdampfdruck entsprechen, sind von den eingetragenen Puffern nur Fe_2O_3 / Fe_3O_4 bzw. MnO / Mn_3O_4 anwendbar, wenn andere Effekte wie Sinterung oder Oxidation verhindert werden können. Beide Puffer sind auch ohne vorheriges Evakuieren des Systems oberhalb 930 bzw. 1090°C anwendbar, wie aus den Schnittpunkten mit der Kurve $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ hervorgeht, für deren Berechnung der Wasserdampfpartialdruck der Luft zu 20 Torr angenommen wurde. Für diesen Fall gilt es natürlich zu überlegen, ob die Puffermengen groß genug gewählt werden können, damit nicht durch vollständige Oxidation durch den Sauerstoff der Luft der Puffer unbrauchbar gemacht wird. Die anderen Puffer können bei den erreichbaren Versuchsbedingungen von $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ atm nicht eingesetzt werden. Die Sauerstoffpartialdrücke ihrer Gleichgewichte sind durchweg niedriger als diejenigen, welche durch das Wassergasgleichgewicht am Ort der Probe erzeugt werden können. Allgemein erscheint auch im Sinne der eben angestellten Überlegungen eine Anwendung dieser Puffer nicht angebracht, da die Menge des von ihnen erzeugten freien Sauerstoffes viel zu gering ist, um im physikalischen Sinne sinnvolle Versuchsbedingungen zu erstellen.

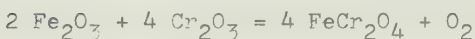
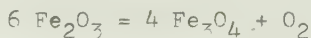
D Bestimmung der Zusammensetzung koexistierender Mischphasen
im System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

D 1 Einleitung

Genauere Kenntnisse über den Verlauf der Konoden zwischen den Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ bestehen bisher nur bei höheren Temperaturen (R.G.Richards & J. White (12), T. Katsura & A. Muan (29), A.K.Seybolt (39)), da die Koexistenzbedingungen bei niedrigeren Temperaturen mit Gasmischapparaturen nicht herstellbar sind. Über die zu erwartenden Sauerstoffpartialdrücke, unter denen im Temperaturbereich um 1000°C Mischphasen dieser Mischkristallreihen koexistieren können, gibt das Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ des Randsystems $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ auskunft. Die Verwendung von $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ als Puffer hat, wie im ersten Teil der vorliegenden Arbeit berichtet, voll brauchbare Ergebnisse geliefert. Damit besteht also die Möglichkeit, mit einem Puffergemisch aus Fe_2O_3 und Fe_3O_4 diejenigen Sauerstoffpartialdruckbedingungen herzustellen, unter denen der Verlauf der Konoden zwischen beiden Mischkristallreihen im Temperaturbereich um 1000°C genauer erfaßt werden kann.

D 2 Überlegungen zur Versuchsdurchführung

Den Koexistenzen der Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ liegen zwei Grundreaktionen zugrunde:



Durch geeignete Faktorenwahl auf der Seite der Sesquioxide kann jede gewünschte Spinellmischkristallzusammensetzung erzeugt werden. Aus allgemeinen Überlegungen geht hervor, daß bei gegebener Temperatur die Spinellmischkristallreihe bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken stabil ist, während umgekehrt bei konstantem Sauerstoffpartialdruck die Stabilität der Sesquioxidmischkristalle auf der Tieftemperaturseite liegt. Die ins Auge gefaßten Versuchsdurchführungen wollen den Verlauf der Konoden zwischen beiden Mischkristallreihen einmal bei konstantem Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit von der Temperatur untersuchen, zum anderen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit eines variablen Sauerstoffpartialdruckes. Für beide Fälle ergibt sich, daß die stabilen Ausgangsphasen die Mischkristalle der Sesquioxidreihe sind.

Mit Ausnahme des Übergangs Fe_2O_3 - Fe_3O_4 sind alle Übergänge Sesquioxid_{ss} -- Spinell_{ss} bivariant. Das heißt, die Umwandlung erfolgt bei isobaren Bedingungen in einem Temperaturintervall, bei isothermen Bedingungen in einem Sauerstoffpartialdruckintervall. Der isobare bzw. isotherme Abbau der Sesquioxidmischkristalle zu Spinellen kann aufgrund des Sauerstoffverlustes der Proben durch einen Wägevorgang verfolgt werden, wenn genaue Ausgangsmengen herangezogen werden. Im Falle der Apparatur I diente hierzu eine Thermo- waage, welche eine laufende Registrierung des Gleichgewichtsverlustes der Proben im Verlauf der Umwandlung ermöglicht. Bei der Apparatur II wurde der Gewichtsverlust der Proben nach jedem Versuch gesondert ermittelt.

Die Methode der Sauerstoffpartialdruckeinstellung über den freien Sauerstoff univarianter Festkörpergleichgewichte bringt den Nachteil mit sich, daß die Sauerstoffkonzentration im System so gering ist, daß keine Oxidationsreaktionen durchgeführt werden können. Die Gleichgewichte können also nur von einer Seite her "angefahren" werden. Aus diesem Grunde muß insbesondere bei kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten lange Zeit abgewartet werden, um sicher zu sein, daß Gleichgewicht erreicht wurde. Von einer Versuchsdurchführung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit der Probe wurde deshalb Abstand genommen.

D 3 Probenvorbereitung

D 3.1 Probenherstellung

Fe_2O_3 und Cr_2O_3 wurden zur Herstellung der Ausgangssubstanzen in geeigneten molaren Verhältnissen eingewogen, so daß nach erfolgter Umwandlung in Spinell Mischkristalle von 20 zu 20 Mol % resultierten. Diese Proben werden im folgenden mit Sp 0 (= FeCr_2O_4) bis Sp 100 (= Fe_3O_4) bezeichnet.

Alle Mischungen wurden in Luft bei 1100°C über zwei Wochen getempert. Jeden zweiten Tag wurden die Proben aus dem Ofen genommen und gründlich verrieben.

D 3.2 Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Fe_2O_3 - Cr_2O_3

Die Bestimmung der Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Fe_2O_3 - Cr_2O_3 wurde anhand der Proben Sp 0 bis Sp 100 vor-

genommen, deren Herstellung unter D 3.1 beschrieben wurde. Zur Vervollständigung wurde noch reines Cr_2O_3 herangezogen, welches ebenfalls in Luft bei 1100°C geglüht worden war.

Die Belichtung der Röntgenfilme erfolgte in einer Guinier-kamera nach de Wolff mit $\text{Cu}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung.

Tabelle 11: Gitterkonstanten der Mischkristallreihe
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

Cr_2O_3 Mol %	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c/a
100	4.962 ± 0.002	13.588 ± 0.003	2.738
66	4.990	13.590	2.723
53	5.000	13.605	2.721
40	5.014	13.640	2.720
27	5.024	13.648	2.716
13	5.032	13.708	2.724
0	5.038	13.756	2.730

Die Gitterkonstanten a_0 und c_0 wurden aus (110) und (104) berechnet. Tabelle 11 bringt die Gitterkonstanten und das Verhältnis c/a in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Der angegebene Fehler errechnet sich gemäß

$$\Delta d / d = \cot \vartheta \Delta \vartheta$$

wenn man eine Ablesegenauigkeit bei der Vermessung der Filme von 0.04 mm zugrunde legt.

Die Gitterkonstanten wurden aus Tabelle 11 in Abbildung 10 übertragen. Zum Vergleich enthält das Diagramm die Meßwerte

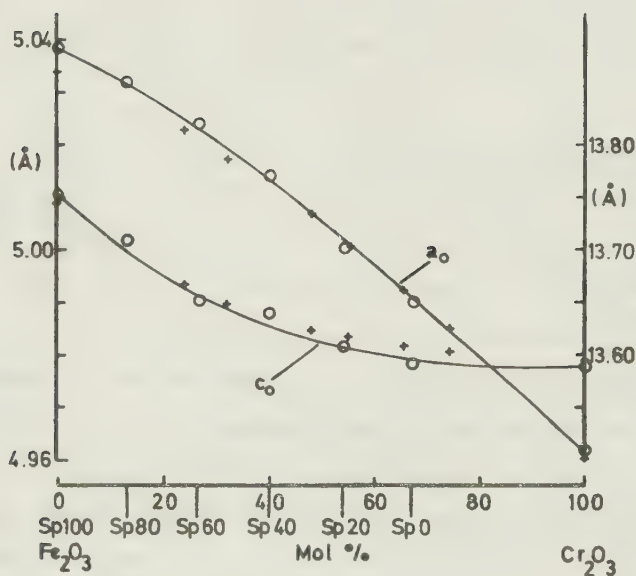


Abbildung 10: Die Gitterkonstanten a_0 (linke Skala) und c_0 (rechte Skala) in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$. Zum Vergleich sind die Gitterkonstanten (+) aus (27) eingetragen. Die gute Übereinstimmung läßt auf eine homogene Mischkristallbildung der bei 1100°C in Luft synthetisierten Proben schließen. Die für die Spinellsynthese verwendeten Proben sind mit Sp 0 bis Sp 100 bezeichnet. Siehe auch Tabelle 11.

von R.K. di Cerbo & A.U. Seybolt (27). Aus der guten Übereinstimmung läßt sich ableiten, daß es sich bei den Proben, die dem isothermen bzw. isobaren Abbau zu Spinellen unterzogen wurden, um homogene Mischkristalle der Reihe $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ handelt.

D 3.7 Glühverluste

Bei 1100°C in Luft wurde für jeweils 0.1 g Substanz der Glühverlust der Proben Sp 0 bis Sp 100 ermittelt. Tabelle 12 gibt eine Übersicht der erhaltenen Werte.

Tabelle 12: Glühverluste der untersuchten Proben

Probe:	Sp 0	Sp 20	Sp 40	Sp 60	Sp 80	Sp 100
Glühverlust (mg)	0.12	0.08	0.05	0.03	0.02	0.02

Die Glühverluste wurden jeweils von dem ersten ermittelten Gewichtsverlust der Proben abgezogen.

D 4 Versuchsdurchführung bei isobaren Abbaureaktionen

Schon bei den ersten Versuchen mußte festgestellt werden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten nahe am Gleichgewicht insbesondere bei den Cr-reichen Proben sehr gering sind. Um allzu lange Versuchszeiten zu vermeiden und gleichzeitig den Puffer zu schonen, wurde die Probenmenge auf 0.1 g begrenzt. Der vollständigen Umwandlung in stöchiometrischen Spinell entspricht bei dieser Ausgangsmenge ein Gewichtsverlust von 3.45 - 3.36 mg je nach Zusammensetzung.

Folgender Versuchsablauf erwies sich als am besten geeignet. 0.1 g der voll oxidierten Ausgangssubstanzen Sp 0 usw. wurden für Versuche mit der Apparatur I in ein kleines Pt-Schälchen von bekanntem Gewicht eingewogen. Dieses Schälchen wurde genau an die markierte Stelle des Waagebalkens

gehängt. Nach Anflanschen des Keramikrohres an die Thermo-
waage und Einbringung des Fe_2O_3 / Fe_3O_4 -Puffers wurde eva-
kuiert, wobei beide Öfen angeschaltet waren. Bei 400°C wur-
de mit nachgereinigtem Stickstoff gespült und nochmals bis
0.1 Torr evakuiert. Bei 800°C wurde der Evakuervorgang
abgebrochen, nachgereinigter Stickstoff bis Atmosphären-
druck eingefüllt und dicht abgeschlossen. Die Temperatur
der Probe wurde bei 800°C oder etwas darüber zunächst kon-
stant gehalten, während die Puffer-Temperatur bis zum ge-
wünschten Wert gesteigert wurde. Das Anschalten der Membran-
pumpe erfolgte nach Einregelung der Puffertemperatur. So-
dann wurde so lange gewartet, bis sich am Ort der Probe der
gewünschte Sauerstoffpartialdruck eingestellt hatte. Dann
wurde an der Probe diejenige Temperatur eingestellt, unter
der der erste Abbauschritt vollzogen werden sollte. War auf
dem Thermowaagendiagramm kein oder kein weiterer Gewichts-
verlust während einiger Stunden festzustellen, wurde zur
nächsten Temperatur übergegangen. Die Temperaturschritte
betrugen 10 oder 20°C . Während der gesamten Versuchsdauer
wurde in regelmäßigen Abständen der Sauerstoffpartialdruck
an der Probe gemessen. Wenn nötig, wurden Abweichungen vom
Sollwert durch Regulierung der Puffertemperatur ausgegli-
chen. Das Ende des Versuchs war dann erreicht, wenn nach
erfolgtm Gewichtsverlust bei einer weiteren Temperatur-
steigerung keine Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden
konnte. Die Dauer des Versuches betrug im Durchschnitt 8
Tage. Der Abkühlvorgang der Probe fand unter dem konstanten
Sauerstoffpartialdruck des Puffer statt.

Erst wenn die Probertemperatur unter 600°C gefallen war, sodaß angenommen werden kann, daß keine Reoxidation mehr stattfinden konnte, wurde auch der Pufferofen abgeschaltet. Nach völliger Abkühlung wurde das Pt-Schälchen samt Probe vom Waagebalken genommen und gewogen. Auf diese Weise ist eine zusätzliche Kontrolle über den von der Thermowaage registrierten Gewichtsverlust gegeben. Anschließend wurden die Proben auf ihren Phasenbestand hin röntgenographisch analysiert.

Da die Abbaureaktionen nahe am Gleichgewicht sehr langsam vonstatten gehen, wurde auf die Versuchsdurchführung mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit der Probe verzichtet. Demgegenüber hat das oben beschriebene Verfahren den Vorteil, daß keine Leerkurven gefahren werden müssen, um die scheinbare Gewichtszunahme der Probe durch Ausdehnung des Waagebalkens zu korrigieren. Zum anderen kann auch der Gefahr besser vorgebeugt werden, daß infolge der Reaktions-trägheit der Proben Gleichgewichtseinstellungen überfahren werden.

Der Versuchsablauf im Falle der Apparatur II wurde in genau der gleichen Weise vorgenommen. Der Unterschied besteht darin, daß anstelle einer Probe deren mehrere in kleine Pt-Behälter eingewogen wurden, deren Gewichtsverlust nach jedem Versuchsschritt gemessen wurde.

D 4.1 Beschreibung und Eichung der Thermowaage

Die Thermowaage ist ein Modell der Fa. Linseis/Selb, Typ L 51/010.

Die Waage besitzt einen spannbandgelagerten Waagebalken, der durch ein elektromagnetisches Ausgleichssystem immer in der Horizontalen gehalten wird. Will der Waagebalken die Nullage verlassen, so gibt ein Differentialtransformator, der von einem Oszillator gespeist wird, eine Wechselspannung ab, die bezüglich ihrer Größe und Phasenlage der Winkeldrehung aus der Nullage proportional ist. Diese Wechselspannung bewirkt nach Verstärkung und Gleichrichtung, daß durch 2 Luftspulen, in die Oxidmagnete tauchen, welche am Waagebalken befestigt sind, ein Strom fließt, und die Auslenkung des Waagebalkens durch das magnetische Gegenmoment kompensiert wird. Dieser durch die Luftspulen fließende Strom ist der Gewichtsänderung proportional und wird zur Registrierung herangezogen. Durch Verspannen des Spannbandes kann der Waagebalken vor dem Versuchsbeginn aus seiner Gleichgewichtslage herausgedreht werden, sodaß für jeden Versuch der volle Kompensationsbereich zur Verfügung steht.

Die Eichung der Thermowaage erfolgte bei Zimmertemperatur und bei 1000°C unter Versuchsbedingungen, d.h. im abgeschlossenen System bei laufender Membranpumpe. Als Eichgewichte dienten kleine Drahtstücke aus Pt, deren Gewicht auf einer Analysenwaage mit ± 0.01 mg Genauigkeit bestimmt werden konnte. Die bei Zimmertemperatur und bei 1000°C ermittelten Eichkurven lagen sehr nahe beieinander. Eine Abweichung von der Linearität konnte nicht festgestellt werden. Zur Bestimmung der Gewichtsverluste wurde die 1000°C -Eichkurve herangezogen, die aufgrund der erwähnten Gegebenheiten ohne einen ins Gewicht fallenden Fehler auch für

die Versuchsbedingungen im Bereich von 1100°C als verbindlich angesehen wurde.

D 4.2 Fehler bei der Gewichtsmessung

Die Meßgenauigkeit der Thermowaage beträgt lt. Werksangaben ± 0.01 mg. Tabelle 13 enthält eine Zusammenstellung der Wägefehler, die bei der Gewichtsbestimmung für die beiden Apparaturen I und II auftreten.

Tabelle 13: Fehler bei der Gewichtsmessung

Fehlerart	Apparatur 1	Apparatur 2
Einwaage	± 0.02 mg	± 0.2
Wägegenauigkeit	± 0.01	-
Ablesegenauigkeit	± 0.05	-
Eichung (Thermowaage)	± 0.07	-
Schwankung	± 0.05	-
Glühverlust (Wägung)	± 0.02	± 0.02
Gesamtfehler	± 0.22 mg	± 0.22 mg

Rechnet man diesen Meßfehler auf Mol % FeO in der Probe um, dann ergibt sich eine Genauigkeit in der Angabe der Zusammensetzung der Proben von ± 3 Mol % FeO bei beiden Apparaturen.

D 4.3 Fehler in der Sauerstoffpartialdruckangabe

Die im Verlauf der Versuche auftretenden Schwankungen des Sauerstoffpartialdruckes betrugen $\pm 0.2 \log \text{ atm}$. Wie beschrieben, wurden diese durch Temperaturänderung des Puffers ausgeglichen. Zusammen mit der Meßgenauigkeit von $\pm 0.08 \log \text{ atm}$ ergibt sich also ein Fehler in der Angabe des Sauerstoffpartialdrucks von max. $\pm 0.28 \log \text{ atm}$.

D 5 Isobare Abbaureaktionen bei $-4,75 \log \text{ atm}$ Sauerstoffpartialdruck

Gemäß der eben geschilderten Versuchsbedingungen wurden die ausgewählten Proben Sp 0 bis Sp 100 unter einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $-4.75 \log \text{ atm}$ zu Spinellen abgebaut. Als Puffer diente in allen Fällen $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Das Verhältnis $\text{O} / \text{Fe} + \text{Cr}$ nimmt dabei im Verlauf der Reaktion von 1.5 in der Sesquioxidreihe bis 1.33 für die stöchiometrische Spinellmischkristallreihe ab. Abbildung 11 zeigt die isobaren Abbaukurven der untersuchten Proben Sp 0 bis Sp 100. Die Meßwerte entstammen mehreren Versuchsreihen, die zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit durchgeführt wurden.

Die Probe Sp 0 konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen bis 1140°C infolge zu großer Reaktionsträgheit nicht zu reinem FeCr_2O_4 abgebaut werden. Die Abbaukurve wurde aus diesem Grund nur gestrichelt eingetragen.

Der bei der Probe Sp 100, also reinem Fe_2O_3 als Ausgangssubstanz erzielte Gewichtsverlust ergab nicht ganz das für

stöchiometrisches Fe_3O_4 vorgeschriebene O / Fe + Cr-Verhältnis von 1,33. Eine erzmikroskopische Überprüfung des Pulverpräparates ergab noch geringe Mengen an Fe_2O_3 . Dessen Vorkommen ist jedoch auf die feinkörnigeren Partien des Präparates beschränkt. Es kann deshalb angenommen werden, daß die Reste von Fe_2O_3 wegen ungenügenden Gasaustausches in diesen feinkörnigen Partien erhalten geblieben sind.

Die bei dem gegebenen Sauerstoffpartialdruck gefundene Umwandlungstemperatur von 1050°C stimmt jedoch mit Literaturwerten (1048°C nach G.G. Charette & M.S. Flengas, 24) hervorragend überein.

Daraus ergibt sich ein weiterer Beweis für die Funktionsfähigkeit der Apparaturen.

Die Abbaukurven der anderen Proben zeigen, daß das Temperaturintervall der Umwandlung Sesquioxid ---- Spinell mit zunehmendem Cr-Gehalt immer größer wird. Gleichermäßen steigt die Temperatur des Umwandlungsbeginns und der vollendeten Umwandlung fortlaufend. Daraus kann geschlossen werden, daß ein zunehmender Cr-Gehalt die Stabilität der Sesquioxidphase heraufsetzt.

Um die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen an jedem Punkt der Umwandlungskurve ermitteln zu können, wurden die Ergebnisse aus Abbildung 11 in Abbildung 12 übertragen. Kurve a gibt den Umwandlungsbeginn der Proben in Abhängigkeit von Cr_2O_3 -Gehalt der Sesquioxide wieder. Die Temperaturmarken entsprechen den oberen Knicken in den Abbaukurven von Abbildung 11. Das Umwandlungsende, untere Knicke in den

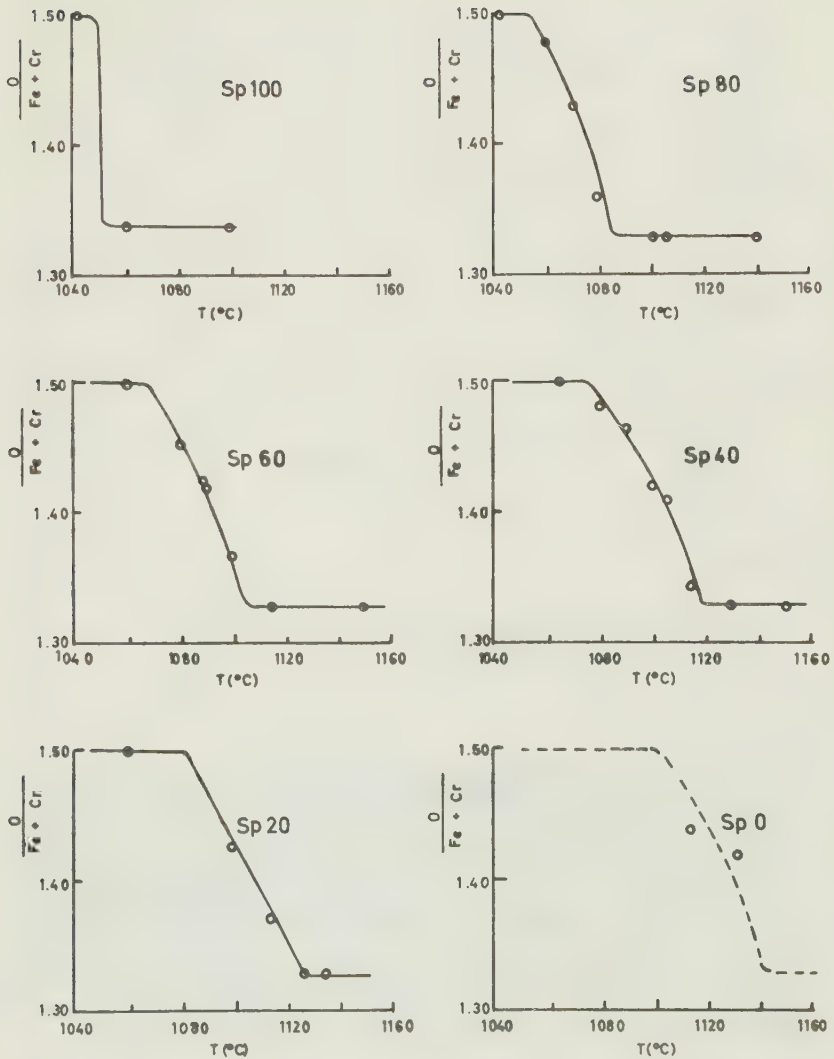


Abbildung 11: Thermische Dissoziationskurven der Proben Sp 0 bis Sp 100 bei $-4.75 \log atm$ Sauerstoffpartialdruck (Gesamtdruck = 1 atm). An der Ordinate ist das Verhältnis $O / Fe + Cr$ der Proben während des Versuchs abgetragen, welches sich aus den gemessenen Gewichtsverlusten berechnen läßt. Ein $O / Fe + Cr$ -Verhältnis von 1.5 bedeutet die Existenz von Sesquioxidmischkristallen, ein Verhältnis von 1.33 die von Spinellmischkristallen. Längs des Kurvenabfalls koexistieren Spinell- und Sesquioxidmischkristalle nebeneinander.

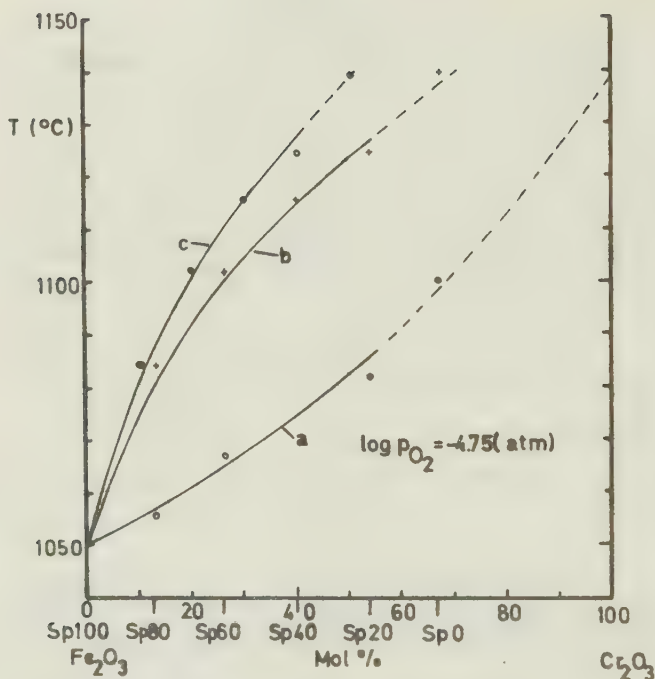


Abbildung 12: Die bivariate Umwandlung von Sesquioxidmischkristallen in Spinellmischkristalle. Die aus Abbildung 11 erhaltenen Temperaturwerte für den Beginn und das Ende der Umwandlung sind hier in anderer Form dargestellt. Kurve a gibt den Beginn der Umwandlung wieder, abgetragen in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des Ausgangssesquioxids, Kurve b das Ende der Umwandlung, ebenfalls in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des Sesquioxids. Kurve c das Ende der Umwandlung in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des resultierenden Spinells. Die Kurven a und c geben für eine vorgegebene Sesquioxidzusammensetzung die Veränderung der Zusammensetzung von koexistierenden Sesquioxid- und Spinellmischkristallen im Verlauf der bivalenten Umwandlung an.

Abbaukurven, wurde gegen den Cr_2O_3 -Gehalt des Ausgangssesquioxids (Kurve b) und gegen den Cr_2O_3 -Gehalt des resultierenden Spinells aufgetragen (Kurve c). Der Verlauf der Umwandlung kann in dieser Darstellung analog wie in den Schmelzgleichgewichten des Systems Albit-Anorthit

nachvollzogen werden.

An den Kurven a und c ist die Verschiebung der Zusammensetzung von Sesquioxid bzw. Spinellphase im Verlauf der Umwandlung ablesbar. Für jede Temperatur existiert eine horizontale Konode, welche die betreffenden Zusammensetzungen miteinander verbindet. Die Konoden stehen senkrecht zu einer vertikalen Linie, welcher die unverändert bleibende Cr_2O_3 -Bruttokonzentration der Probe entspricht.

Das Umwandlungsende für eine gegebene Ausgangszusammensetzung zu Spinell ist durch den Schnittpunkt dieser vertikalen Linie der Kurve b gegeben. Aus dieser Abbildung

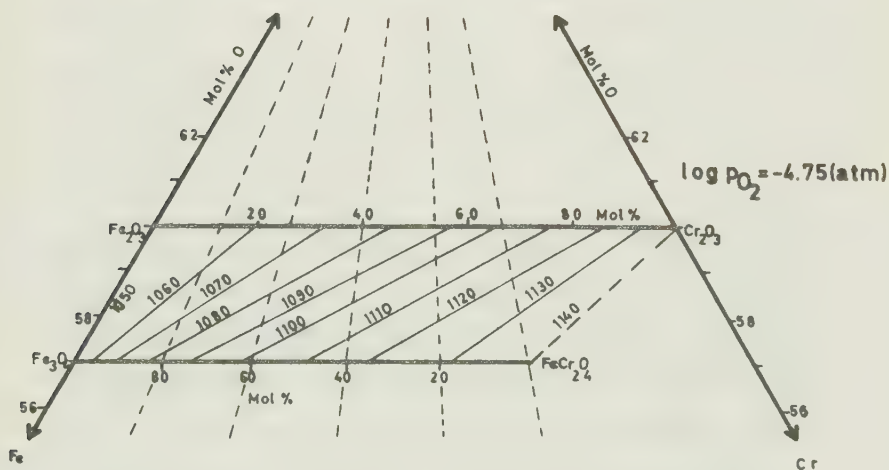


Abbildung 13: Ausschnitt aus dem System Fe - Cr - O, aus Gründen der Übersichtlichkeit verzerrt dargestellt. Gestrichelt sind die thermischen Dissoziationsbahnen der ausgewählten Proben. Die koexistierende Sesquioxid- und Spinelmischkristalle verbindenden Konoden sind mit Temperaturangaben in °C versehen. Gesamtdruck 1 atm.

geht wiederum hervor, daß ein höherer Cr_2O_3 -Gehalt den Temperaturbeginn der Umwandlung heraufsetzt und das Temperaturintervall der Umwandlung zu Spinell vergrößert. Zusätzlich läßt sich aber zeigen, daß das mit Spinell während der Umwandlung koexistierende Sesquioxid reicher an Cr_2O_3 ist als das Ausgangssesquioxid. Im Verlauf der Umwandlung findet also eine Cr_2O_3 -Anreicherung im Sesquioxid statt.

Abbildung 13 zeigt die Lage der aus Abbildung 12 gewonnenen Konoden zwischen den beiden Mischkristallreihen Fe_2O_3 - Cr_2O_3 und Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 im System Fe - Cr - O. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur der interessierende Ausschnitt wiedergegeben. Die gestrichelten Linien entsprechen den Abbaukurven der untersuchten Proben mit dem jeweiligen konstanten Fe/Cr-Verhältnis. An den Konoden ist die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$ vermerkt. Aus deren Lage läßt sich deutlich ablesen, daß das koexistierende Sesquioxid im Vergleich zur Ausgangszusammensetzung an Cr_2O_3 angereichert ist, während der Spinell höhere Fe_3O_4 -Gehalte aufweist. Der Bereich der Koexistenz von Spinell und Sesquioxid erstreckt sich, je nach Bruttozusammensetzung von 1050 - 1140°C . Jenseits dieser Temperaturmarken ist bei dem vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck unabhängig von der Zusammensetzung nur mehr eine der beiden Mischkristallreihen stabil.

D 5.1 Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe FeCr_2O_4 - Fe_3O_4

Die durch isobare Abbaureaktionen der Proben Sp 100 - Sn 20

unter einem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $-4,75$ log atm synthetisierten Spinellmischkristalle wiesen alle ein O / Fe + Cr-Verhältnis von 1,37 auf, welches einem stöchiometrischen Spinell entspricht. Um auch bei reinem FeCr_2O_4 die Gitterkonstante bestimmen zu können, wurde die Ausgangszusammensetzung Sp O in einer evakuierten

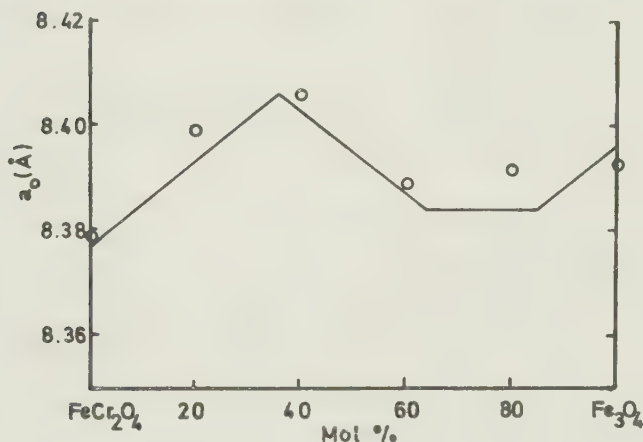


Abbildung 14: Gitterkonstante a_0 in der Mischkristallreihe FeCr_2O_4 - Fe_3O_4 . Die Proben stammen aus der Versuchsreihe bei $-4,75$ log atm Sauerstoffpartialdruck. Die Berechnung von a_0 erfolgte aus d (311). Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf von a_0 wieder, wie er von (28) für stöchiometrische Spinellphasen bei Synthesetemperaturen von 1180, 1100 und 950°C erhalten wurde. Siehe auch Tabelle 14.

Quarzglasampulle bei 1100°C neben Fe/FeO zu FeCr_2O_4 reduziert. Als Kamera diente eine Guinier-Kamera nach de Wolff. Die Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte aus d (311) unter Benützung von TiO_2 als internem Standard. Die Meßfehler ergeben sich unter Zugrundelegung einer Ablesegenauigkeit von 0.04 mm. Eine Zusammenstellung der

ermittelten Gitterkonstanten bringt Tabelle 14.

Tabelle 14: Gitterkonstanten in der Mischkristallreihe
 FeCr_2O_4 - Fe_3O_4 (Mol %)

Probe	FeCr_2O_4	20	40	60	80	Fe_3O_4
$a_0(\text{\AA})$ ± 0.002	8.379	8.399	8.406	8.380	8.392	8.393

Da FeCr_2O_4 zur Gruppe der normalen Spinelle gehört, Fe_3O_4 dagegen zur Gruppe der inversen Spinelle, ergibt sich für den Verlauf der Gitterkonstanten innerhalb der Mischkristallreihe kein linearer Gang im Sinne der Vegard'schen Regel (siehe Abbildung 14). Zum Vergleich enthält die Abbildung den Verlauf der Gitterkonstanten innerhalb der Mischkristallreihe, wie er von H.J.Yerian u.a. (28) für stöchiometrische Spinelle bei Synthesetemperaturen von 1180, 1100 und 950°C ermittelt wurde. Die von den Reinphasen linear ausgehenden Stücke des Kurvenzuges charakterisieren nach (28) die Stabilitätsbereiche der normalen bzw. inversen Struktur. Der Verlauf des Mittelteils des Kurvenzuges ist durch die Verdrängung des Fe^{3+} aus den A-Plätzen durch Fe^{2+} bestimmt. Die ermittelten Gitterkonstanten fügen sich bis auf Probe Sp 80 gut in dieses Bild ein.

D f Isobare Abbaureaktionen bei $-7.0 \log \text{ atm}$ Sauerstoffpartialdruck

Die Einstellung eines Sauerstoffpartialdruckes von $-7.0 \log \text{ atm}$ erfordert eine Temperatur des $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Puffers von 920°C . Aus der Analogie mit den Versuchen unter dem konstanten Sauerstoffpartialdruck von $-4.75 \log \text{ atm}$ läßt sich abschätzen, daß die Umwandlung der Sesquioxidreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ zu Spinellmischkristallen in einem Temperaturbereich zwischen 920 und etwa 1020°C erfolgen sollte.

Unabhängig von der Ausgangszusammensetzung der Sesquioxide mußte bei allen Versuchen festgestellt werden, daß der Sauerstoffpartialdruck an der Probe nicht zu $-7.0 \log \text{ atm}$ konstant gehalten werden konnte, obwohl über dem Puffer befriedigende Sollwerte innerhalb einer Maximalabweichung von $\pm 0.3 \log \text{ atm}$ gemessen wurden. Er stieg vielmehr sofort nach Versuchsbeginn auf Werte um -6.8 bis $-6.15 \log \text{ atm}$, die dann über die Versuchszeit konstant blieben. Die höheren Sauerstoffpartialdrucke traten immer bei den höheren Probertemperaturen auf. Es konnte jedoch keine Beziehung zwischen gemessenen Sauerstoffpartialdruck und Ausgangszusammensetzung gefunden werden. Auch die an den Proben gemessenen Gewichtsverluste zeigten keinerlei systematische Zusammenhänge bezüglich Versuchstemperatur ($970 - 1010^\circ\text{C}$) und Versuchsdauer. Gewichtsverluste, die einer vollständigen Umsetzung zu Spinell entsprechen, konnten in keinem Fall bestimmt werden. Aus diesen Gründen wurde auf eine Wiedergabe der Resultate an dieser Stelle verzichtet.

Röntgenographische Untersuchungen zeigten die Existenz von nur einer Spinellphase neben Sesquioxid. Da sich aus dem Verlauf der Gitterkonstanten zwischen FeCr_2O_4 und Fe_3O_4 mehrdeutige Ergebnisse (Abbildung 14) ableiten lassen, kann über die Zusammensetzung dieser Spinellphase keine Aussage gemacht werden. Die behandelten Proben waren jedoch bei Zimmertemperatur durchweg magnetisch, sodaß auf das Vorhandensein eines sehr Magnetit-reichen Spinells geschlossen wird. Daß es sich bei diesem Spinell um den Grenzmischkristall der Mischungslücke handelt, erscheint nicht wahrscheinlich, da sich die Mischungslücke erst bei tieferen Temperaturen (950°C) öffnet (siehe V.M. Cremer, 9).

Um diese Erscheinungen näher zu untersuchen, wurden bei zwei Proben, Sp 0 und Sp 20, elektrochemisch die Sauerstoffpartialdrucke zwischen 800 und 1000°C gemessen. Als Referenz diente der Sauerstoffpartialdruck der Luft. Bei beiden Proben war in einem vorangegangenen Abbau-Versuch Gewichtsverlust aufgetreten. Die Koexistenz zwischen Sesquioxid und Spinell war zusätzlich röntgenographisch gesichert worden. Die erzielten Meßwerte bringt Abbildung 15. Die Pfeilrichtung an den Meßkurven gibt die zeitliche Aufeinanderfolge der Meßpunkte an. Die Versuchsdauer betrug drei Tage. Man sieht, daß sogar mit fortschreitender Dauer des Versuchs die Meßwerte auf die Kurve des Gleichgewichts $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ einschwenken, von niedrigeren Sauerstoffpartialdrucken kommend. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß in diesem Temperaturbereich Cr_2O_3 in beiden Phasen inaktiv ist und sich nicht an der Reaktion beteiligt. Damit sind allein Fe_2O_3 und Fe_3O_4 für die gemes-

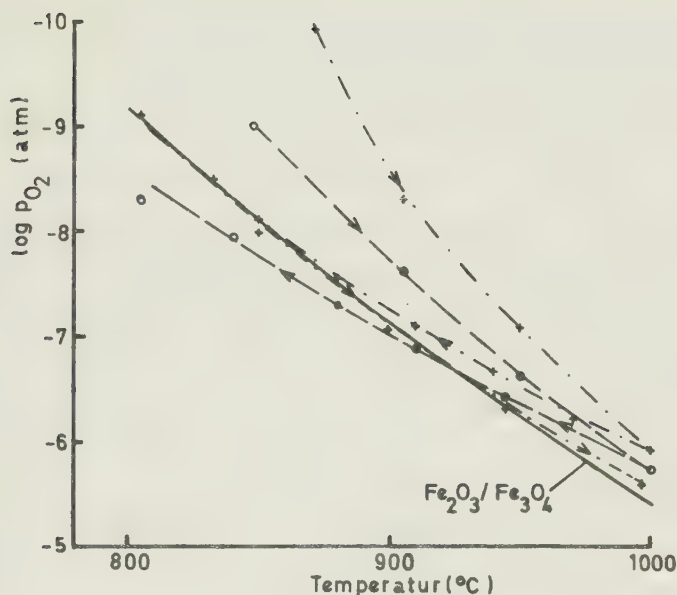


Abbildung 15: Sauerstoffpartialdrucke über den Proben Sp 0 (+) und Sp 20 (o), die beide zuvor in isobaren Abbauprobeversuchen teilweise reduziert worden waren. Die Meßwerte wurden elektrochemisch gemäß + Pt Luft / $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ / Sp 0 bzw. Sp 20 Pt - ermittelt. Zum Vergleich ist die Kurve des Gleichgewichtes $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ eingetragen. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß mit fortschreitender Versuchsdauer eine Annäherung an die Kurve des Gleichgewichtes $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ stattfindet. Dadurch wird deutlich, daß sich das in den Proben enthaltene Cr_2O_3 nicht mehr an der Reaktion beteiligt.

senen Sauerstoffpartialdrucke maßgebend.

Mit diesem Befund läßt sich auch der Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks über den Proben im Verlauf der Versuche erklären. Durch die fast völlige Inaktivität des Cr_2O_3 baut sich in den Proben ein $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gleichgewicht auf, das für den gemessenen Sauerstoffpartialdruck verantwortlich ist, d.h. er steigt mit steigender Proben-temperatur und lehnt sich dicht an die idealen Werte des reinen $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Gleichgewichtes an.

Da die Reaktionsfähigkeit des Fe_2O_3 / Fe_3O_4 -Puffers von derselben Größenordnung ist, kann er sich gegenüber dem Gleichgewicht in der Probe nicht durchsetzen.

Überträgt man die Sauerstoffpartialdruckdifferenz zwischen Puffer und Probe in eine Differenz der Teilchenanzahl O_2/cm^3 , so geht aus einer Überschlagsrechnung hervor, daß diese Differenz so gering ist, daß sie das Puffervermögen der Probe in experimentell abwartbaren Zeiten nicht erschöpfen kann. Es ist also auch dann für den Einsatz von Festkörperpuffern zur Sauerstoffpartialdruckeinstellung eine Grenze gesetzt, wenn die Reaktionsfähigkeit von Puffer und Probe im gleichen Bereich liegen.

D 7 Isotherme Abbaureaktionen bei 1095°C

Die Verwendung von Festkörperpuffern zur Sauerstoffpartialdruckeinstellung gestattet auch, die Umwandlung von Sesquioxiden der Mischkristallreihe Fe_2O_3 - Cr_2O_3 zu Spinnellen isotherm bei variablem Sauerstoffpartialdruck zu untersuchen. Die Versuchsdurchführung geschah analog zu der unter D 4 beschriebenen. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß die Temperatur der Probe konstant gehalten wird, während die Puffertemperatur schrittweise erniedrigt wird, sodaß die Probe fortlaufend niedrigeren Sauerstoffpartialdrucken ausgesetzt wird. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten zu gering waren, wurde auch hier der Versuchsgang in Einzelschritte unterteilt. Das Proben-gewicht wurde für jeden eingestellten Sauerstoffpartial-

druck gesondert bestimmt. Danach wurde zur nächsten Einstellung übergegangen. Da die Sauerstoffmengen im System auch unter diesen Versuchsbedingungen zu gering sind, ist die Einstellung des Gleichgewichtes ebenfalls nur von der reduzierenden Seite her möglich.

Die isothermen Abbaureaktionen wurden mit denselben Proben wie vorhin in beiden Apparaturen durchgeführt. Die erzielten Abbaukurven sind in Abbildung 16 gezeigt.

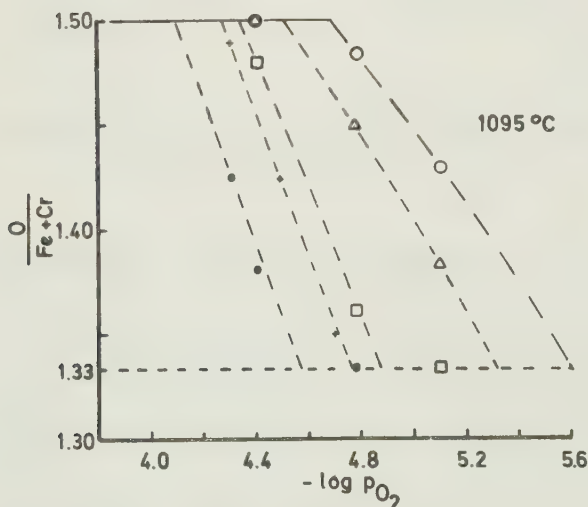


Abbildung 16: Isotherme Umwandlung der Sesquioxidmischkristalle Sp 8o (•), Sp 6o (+), Sp 4o (□), Sp 2o (Δ) und Sp 0 (o) in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 1 atm Gesamtdruck. Das Verhältnis $O / Fe + Cr$ gibt den Grad der bivalenten Umwandlung vom Sesquioxidmischkristall ($O / Fe + Cr = 1.5$) zum Spinellmischkristall ($O / Fe + Cr = 1.33$) wieder.

Als Maßstab für den Grad der Umsetzung wurde wieder das $O / Fe + Cr$ -Verhältnis in der Probe gewählt. Ein Verhältnis von 1.5 entspricht den voll oxidierten Ausgangsssesquioxiden, ein Verhältnis von 1.33 stöchiometrischen Spinellmischkristallen.

Da die Versuchszeiten auch bei dieser Temperatur sehr lang sind, wurde die Schrittgröße im einzustellenden Sauerstoffpartialdruck mit 0.2 bis 0.4 log atm gewählt. Das Einsetzen und das Ende der Abbaukurven wurde durch Extrapolation gefunden. Die Lage der Meßpunkte in Abbildung 16 läßt jedoch den Schluß zu, daß der dadurch resultierende Fehler unbedeutend ist. Der durch Extrapolation dieser Meßwerte ermittelte Sauerstoffpartialdruck des Gleichgewichts Fe_2O_3 / Fe_3O_4 (siehe Abbildung 17) von -4.04 log atm stimmt zudem mit dem von G.G. Charette & S.N. Flengas (24) für $1095^{\circ}C$ gemessenen von -4.08 log atm ausgezeichnet überein.

Die Zusammensetzung der koexistierenden Sesquioxid- und Spinellphasen im Verlauf der isothermen Umwandlung läßt sich aus Abbildung 17 ablesen. Abbildung 17 ist zu Abbildung 12 äquivalent. Kurve a ergibt sich, wenn man den Beginn der Umwandlung in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des Ausgangsssesquioxids aufträgt. Die Meßpunkte entsprechen den oberen Knicken in den Abbaukurven von Abbildung 16. Kurve b und c stellen das Ende der Umwandlung, also die unteren Knicke in den Abbaukurven dar, abgetragen in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des Ausgangsssesquioxids im Falle der Kurve b, in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des resultierenden Spinells im Falle der Kurve c.

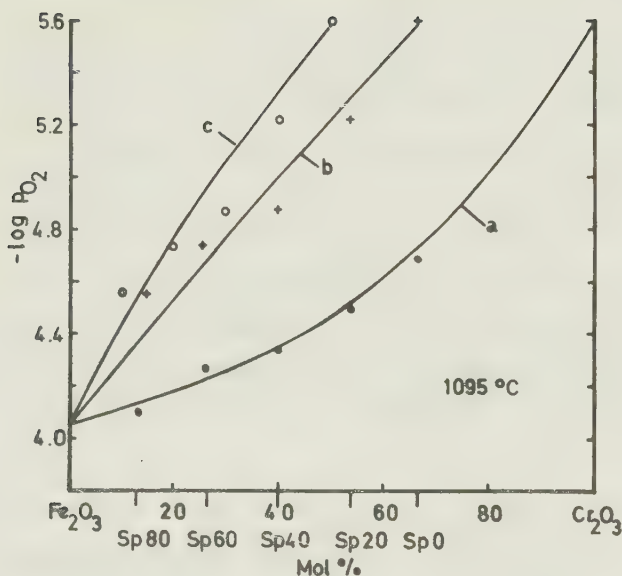


Abbildung 17: Die bivariante Umwandlung von Sesquioxidmischkristallen in Spinellmischkristalle der Probe Sp 0 bis Sp 80 bei 1095°C. Die aus Abbildung 16 erhaltenen Werte für den Beginn und das Ende der Umwandlung sind hier in einer anderen Form wiedergegeben. Kurve a gibt den Beginn der Umwandlung an. Kurve b das Ende (+), abgetragen in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des Ausgangsesquioxids, Kurve c (o) das Ende, abgetragen in Abhängigkeit vom Cr_2O_3 -Gehalt des resultierenden Spinells. Die Kurven a und c geben für eine festgelegte Ausgangszusammensetzung die Veränderung der Zusammensetzung von koexistierenden Sesquioxid- und Spinellmischkristallen im Verlauf der Umwandlung wieder.

Die Veränderung in der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ist durch die Konoden zwischen Kurve a und Kurve c gegeben. Man sieht, daß auch im Falle der isothermen Umwandlung eine Anreicherung von Cr_2O_3 in der Sesquioxidphase stattfindet. Eine Cr_2O_3 -reiche Sesquioxidphase ist also unter isothermen Bedingungen gegenüber Sauerstoffpartialdruckerniedrigungen stabiler als eine Fe_2O_3 -reiche.

Die aus Abbildung 17 gewonnenen Zusammensetzungen für die Sesquioxid- und Spinellphasen lassen sich in ein isothermes Phasendiagramm übertragen, in dem der Verlauf der Konoden zwischen den Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ besser zum Ausdruck kommt (Abbildung 18). Die Koexistenz zwischen Sesquioxid- und Spinellmischkristallen ist bei 1095°C auf einen verhältnismäßig kleinen Bereich von Sauerstoffpartialdrücken begrenzt, der nur etwa $1.6 \log \text{ atm}$ umfaßt. Die mit einem Spinell gegebener Zusammensetzung koexistenzfähigen Sesquioxide sind in jedem Falle Cr_2O_3 -reicher als der Spinell.

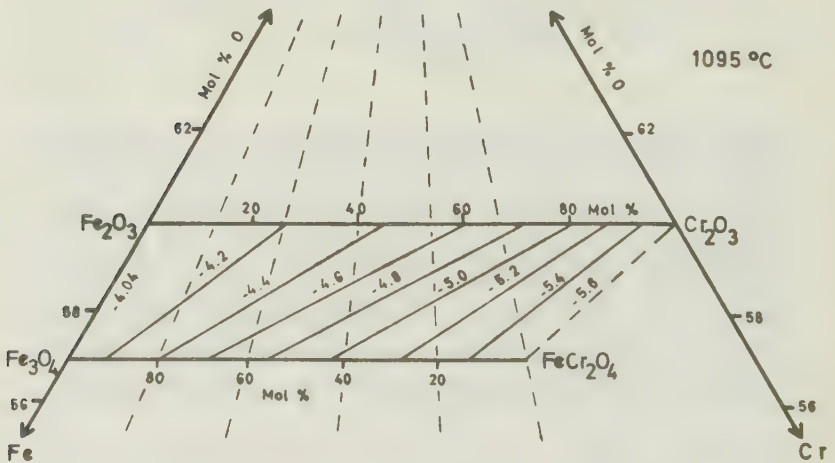


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem System Fe - Cr - O. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Darstellung verzerrt. Gestrichelt sind die Dissoziationsbahnen der ausgewählten Proben. Die bei 1095°C koexistierenden Sesquioxid- und Spinellmischkristalle sind mit Konoden verbunden, an denen der entsprechende Sauerstoffpartialdruck in $\log \text{ atm}$ vermerkt ist. Gesamtdruck 1 atm.

D 7.1 Berechnung der Aktivitäten

Zur Berechnung der Aktivitäten in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ empfiehlt sich folgender Ansatz (nach N.G. Schmahl, 38). Für die Reduktion von Fe_2O_3 als Reinforme zu Fe_3O_4 gilt

$$K_p = \frac{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4}{(a_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^6} \cdot a_{\text{O}_2} \quad (1)$$

Daraus folgt mit $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 1$ und $a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$

$$K_p = p_{\text{O}_2} \quad (2)$$

In Analogie kann man für die Reduktion von Fe_2O_3 in der Mischphase (') schreiben

$$K_p = \frac{(a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4}{(a'_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^6} \cdot a'_{\text{O}_2} \quad (3)$$

Durch Division und mit $a'_{\text{O}_2} = p'_{\text{O}_2}$ ergibt sich

$$\frac{(a'_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^4}{(a'_{\text{Fe}_2\text{O}_3})^6} = \frac{p_{\text{O}_2}}{p'_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

Da über die Aktivitätskoeffizienten von Fe_2O_3 in der Sesquioxidmischphase keine Aussagen möglich sind, ist diese Beziehung nicht zur Berechnung der Aktivitäten von Fe_3O_4 in der Spinell-Mischkristallphase geeignet.

Man kann jedoch unter der Annahme, daß die Aktivitätskoeffizienten von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in ihren Mischphasen eins sind, qualitative Aussagen darüber machen, ob in der Mischkristallreihe Abweichungen von der Raoult'schen Geraden bestehen.

Diese Aussagen sind möglich über einen Vergleich berechneter und gemessener Gleichgewichtsdrucke. Dazu wird Formel 4 angewendet, wobei unter obiger Annahme $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = x_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ und $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = x_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ gesetzt wird.

In logarithmischer Schreibweise erhält man

$$\log p_{\text{O}_2}' = 6 \log x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 4 \log x_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + \log p_{\text{O}_2} \quad (5)$$

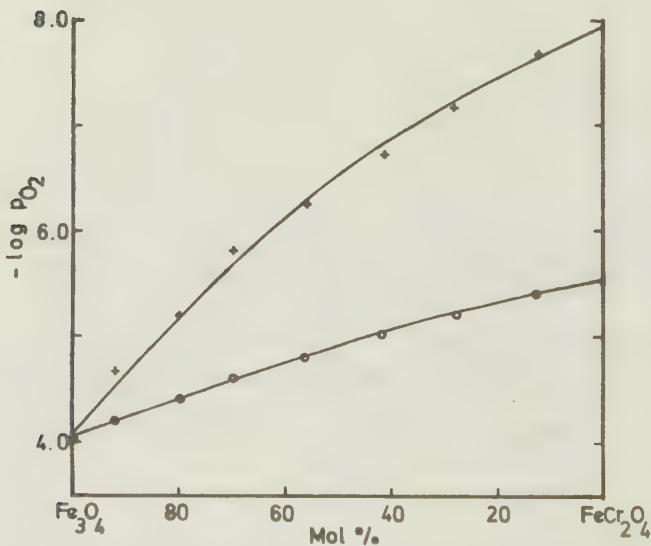


Abbildung 19: Vergleich der gemessenen (o) und nach Formel 5 (+) unter der Annahme der Idealität der Mischkristalle berechneten Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdrucke bei 1095°C zwischen den Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$, aufgetragen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der koexistierenden Spinellphase.

Die Zusammensetzungen der koexistierenden Mischkristalle werden aus Abbildung 17 entnommen. Den Vergleich zwischen den gemessenen (s. Abbildung 17) und gemäß Formel 5 berechneten Sauerstoffpartialdrücken gibt Abbildung 19.

Aus dem Vergleich geht hervor, daß beide Kurven beträchtlich voneinander abweichen. Da jedoch über die Aktivitätskoeffizienten keine Annahmen möglich sind, kann nur qualitativ festgestellt werden, daß in beiden Mischkristallreihen Abweichungen von der Raoult'schen-Geraden bestehen.

Die Mischkristalle Fe_2O_3 / Cr_2O_3 und Fe_3O_4 / FeCr_2O_4 sind also bei 1095°C keine idealen Lösungen.

E Diskussion der Ergebnisse

F 1 Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur

Aus den isobaren Abbaureaktionen beim konstanten Sauerstoffpartialdruck von $-4.75 \log \text{ atm}$ läßt sich als Wesentlichstes festhalten:

1.) Ein Cr_2O_3 -Gehalt im Sesquioxid hebt die Temperatur an, bei der die thermische Dissoziation mit der Bildung von Spinell beginnt.

2.) Die mit Spinell während der Umwandlung koexistierenden Sesquioxidmischkristalle sind Cr_2O_3 -reicher als das Ausgangssesquioxid. Cr_2O_3 reichert sich also bevorzugt in der Sesquioxidphase an. Eine unter konstanten Sauerstoffpartial-

druckbedingungen erfolgende Temperaturerniedrigung bewirkt eine Oxidation eines gegebenen Spinellmischkristalles. Das zuerst ausgeschiedene Sesquioxid ist Cr_2O_3 -reicher als der Spinellmischkristall, dessen Zusammensetzung zur Fe_3O_4 -Seite hin verschoben wird.

3.) Das $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis steigt im Spinell mit steigender Temperatur.

4.) Der Temperaturbereich der Koexistenz von Spinell- und Sesquioxidmischkristallen umfaßt bei dem gegebenen Sauerstoffpartialdruck nur ca. 90°C .

R. G. Richards & J. White (12) untersuchten die Umwandlung von Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Mischkristallen zu Spinellmischkristallen in Luft bei Temperaturen zwischen 1300 und 1550°C . Sie kommen in allen vier Punkten zu vergleichbaren Ergebnissen. Allerdings geben sie den Verlauf der Konoden mit noch stärkerer Neigung zum Cr_2O_3 an. Das Temperaturintervall, in dem die Koexistenz von Sesquioxid- und Spinellmischkristallen möglich ist, beträgt mehr als 150°C .

Da weitere Untersuchungen unter anderen konstanten Sauerstoffpartialdrucken und anderen Temperaturen in diesem System fehlen, kann an dieser Stelle noch nicht entschieden werden, ob die Einengung des Temperaturintervalls, in dem Sesquioxid- und Spinellmischkristalle koexistieren können, nach tieferen Temperaturen eine generelle Tendenz darstellt.

Daß jedoch in dieser Arbeit nur ein kleines Temperatur-

intervall für die Koexistenz gefunden wurde, dürfte darauf hinweisen, daß die Nachteile, die Gleichgewichte gemäß den Versuchsbedingungen nur von der reduzierenden Seite her bestimmen zu können, durch die langen Versuchszeiten ausgeglichen worden sind. Es darf also angenommen werden, daß die ermittelten Koexistenzen echten Gleichgewichten entsprechen.

Im Gegensatz zu R. G. Richards & J. White (12) und T. Katsura & A. Muan (29), die das System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ bei 1300°C und verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken untersuchten, konnte für die Mischkristallreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ auch auf der Magnetit-reichen Seite kein Bereich der Nicht-Stöchiometrie gefunden werden. Ein solcher läßt sich auch nicht aus den Abbaukurven der untersuchten Proben (siehe Abbildung 11) ableiten. Aus L.S. Darken & R.W. Gurry (2, 3) ergibt sich jedoch, daß für 1050°C der Bereich der Nicht-Stöchiometrie beim Fe_3O_4 nur 2.5 Mol % FeO beträgt. Solch kleine Variationen in der Zusammensetzung sind aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten nur sehr schwierig nachzuweisen. Zudem liegen sie, wie aus Tabelle 13 hervorgeht, gerade an der erreichbaren Nachweisgrenze.

Bei einer Betrachtung der isothermen Abbaureaktionen kann folgendes festgestellt werden:

1.) Cr_2O_3 -Gehalte im Sesquioxid erfordern für die Reduktion zu Spinell einen gegenüber reinem Fe_2O_3 erniedrigten Sauerstoffpartialdruck.

2.) Aus der Lage der Konoden, siehe Abbildung 18, geht her-

vor, daß sich Cr_2O_3 bevorzugt im Sesquioxid anreichert. Die Oxidation eines Spinells bei gegebener Temperatur führt zur Ausscheidung einer Cr_2O_3 -reichen Sesquioxidphase. Die Spinellzusammensetzung wird dadurch zur Fe_3O_4 -Seite hin verschoben.

3.) Das Verhältnis $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ im Spinell steigt erst mit steigendem Reduktionsgrad.

4.) Der Sauerstoffpartialdruckbereich der Koexistenz von Spinell- und Sesquioxidmischkristallen umfaßt bei 1095°C ca. $1.60 \log \text{ atm}$.

5.) Ein Bereich der Nicht-Stöchiometrie in der Spinellmischkristallreihe konnte nicht gefunden werden.

Ein Vergleich der durch isotherme Abbaureaktionen gefundenen Ergebnisse mit den in isobaren Versuchen ermittelten bringt also eine völlige Übereinstimmung. Man kann deshalb feststellen, daß isobare Temperaturveränderungen und isotherme Veränderungen des Sauerstoffpartialdrucks in ihrer Auswirkung auf die Koexistenzen zwischen den Mischkristallreihen $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeCr}_2\text{O}_4$ einander äquivalent sind. Da die in dieser Arbeit berichteten isothermen und isobaren Synthesversuche bei einander überschneidenden Zustandsbedingungen durchgeführt wurden, kann ein direkter Vergleich der Ergebnisse angestellt werden. Die beiden Versuchsreihen gemeinsamen Zustandsbedingungen sind 1095°C und $-4.75 \log \text{ atm}$ Sauerstoffpartialdruck. Tabelle 15 bringt einen Vergleich der Resultate, wie sie aus den isobaren bzw. iso-

thermen Abbaukurven hervorgehen. Als Vergleichsbasis wurde der FeO-Gehalt der Proben bei den genannten Bedingungen gewählt. Die Aufstellung zeigt, daß sich trotz der schwierigen experimentellen Bedingungen, die sich aus der Reaktions-trägheit der Proben ergeben, eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse erzielen läßt.

Die Koexistenzen zwischen Fe_2O_3 - Cr_2O_3 -Mischkristallen und Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 -Mischkristallen wurden bei 900°C von N.G. Schmahl, H. Dillenburg (8) und T. Katsura, A. Muan (29) sowie U.A. Seybolt (39) bei 1300°C untersucht. Die Resultate stimmen bezüglich der Lage der Konoden mit den hier ermittelten qualitativ gut überein. Bei (8) ist deren Neigung zum Cr_2O_3 hin stärker ausgeprägt als in der vorliegenden Arbeit, bei (29) ist sie geringer.

Tabelle 15: Vergleich von Meßwerten aus den isothermen und isobaren Abbaukurven bei 1095°C und - $4.75 \log \text{ atm } p_{\text{O}_2}$

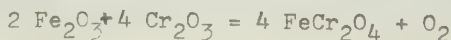
Probe	Mol % FeO in der Probe	
	Isotherme 1095°C	Isobare - $4.75 \log \text{ atm } p_{\text{O}_2}$
Sp 100	50	50
Sp 80	50	50
Sp 60	46	41
Sp 40	31	25
Sp 20	13	15
Sp 0	1	0

Große Diskrepanzen ergeben sich jedoch hinsichtlich des Stabilitätsbereiches der Spinell-Sesquioxid-Koexistenz.

Er umfaßt bei (29) fast $7.0 \log$ atm Sauerstoffpartialdruck. Das Sauerstoffpartialdruckintervall vom Gleichgewicht $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ bis zur Koexistenz eines Spinellmischkristalles der Zusammensetzung $(\text{FeCr}_2\text{O}_4)_{0.8}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.2}$ mit dem dazugehörigen Sesquioxid beträgt allerdings nur 2 Zehnerpotenzen, so daß der starke Abfall im Sauerstoffpartialdruck erst bei den noch Cr_2O_3 -reicheren Gliedern eintritt.

In (39) beträgt der Koexistenzbereich bei 1300°C $11.50 \log$ atm Sauerstoffpartialdruck. Auch hier ist der steile Abfall im Sauerstoffpartialdruck erst für die Koexistenz von praktisch reinem FeCr_2O_4 mit einem Sesquioxid festzustellen, welches mehr als 90 % Cr_2O_3 enthält. Bei (8) sind die Gleichgewichtssauerstoffpartialdrucke für diese Koexistenz nur schwer zu ermitteln. Die Autoren geben auch an, daß ihre Konoden für die Koexistenz, Sesquioxid - Spinell nur qualitativ sind. Es ist aber möglich, ein Sauerstoffpartialdruckintervall ähnlicher Größenordnung wie bei (29) abzulesen. Die Aktivitäten von Fe_3O_4 und FeCr_2O_4 in der Spinellmischkristallreihe, die von (8) bei 900°C berechnet wurden, zeigen im Bereich hoher FeCr_2O_4 -Konzentrationen keine ausgeprägten Anomalien, aus denen sich der bei (29) für die Koexistenz von Cr-reichem Spinell und Sesquioxid auftretende Abfall im Sauerstoffpartialdruck herleiten ließe. Solange jedoch Angaben über den Verlauf der Aktivitäten in der Mischkristallreihe $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ fehlen, kann bezüglich einer Klärung dieser Frage nichts ausgesagt werden.

Für die Reaktion



gibt A.U. Seybolt (39) ein

$$\Delta F = 124250 - 68.7 T \text{ (cal)}$$

an. Löst man für 1095°C ($= 1368^{\circ}\text{K}$) auf, dann errechnet sich für die angegebene Temperatur ein Sauerstoffpartialdruck von $-4.85 \log \text{ atm}$. Dieser Sauerstoffpartialdruck ist nötig, um stöchiometrisches FeCr_2O_4 zu einem Sesquioxid mit dem gleichen Fe / Cr -Verhältnis bei 1095°C zu oxidieren. Aus Abbildung 17 kann man den hier gemessenen Wert von $-4.70 \log \text{ atm}$ entnehmen. Auch dieser Wert steht also, ebenso wie der für die Koexistenz $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ bei 1095°C gefundene Sauerstoffpartialdruck von $-4.04 \log \text{ atm}$ ($-4.08 \log \text{ atm}$ nach G.G. Charette & S.N. Flengas, 24) in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

V. M. Cremer (9) und R. Snethlage (10) berichten über Koexistenzen zwischen Spinell- und Sesquioxidmischkristallen bei fehlerhaften Syntheseversuchen von insbesondere Chromit- und Magnetit-reichen Spinellen. Beide Autoren sehen in dem koexistierenden Sesquioxid praktisch reines Cr_2O_3 , das durch Oxidation aus dem Spinell ausgeschieden wurde. Anhand der hier berichteten Ergebnisse, die nur einen kleinen Sauerstoffpartialdruckbereich für die Koexistenz von Spinell und Sesquioxid unter isothermen Bedingungen zulassen, kann gesagt werden, daß die fehlerhafte Synthese durch einen nur gering zu hohen Sauerstoffpartialdruck hervorgerufen wurde. Beim koexistierenden Sesquioxid kann es sich jedoch höchstwahrscheinlich nicht um reines Cr_2O_3 gehandelt haben, sondern viel wahrscheinlicher um einen Cr-reichen $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ - Mischkristall.

H 2 Diskussion lagerstättenkundlicher Probleme

Um die Resultate der Koexistenz Sesquioxid-Spinell im System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ bei der Klärung in der Natur beobachtbarer Erscheinungen anwenden zu können, muß zunächst gesichert sein, daß das generelle Verhalten dieses Systems durch die Zugabe von Al_2O_3 und MgO nicht verändert wird.

Das System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde von R.G. Richards & J. White (12) in einem Schnitt konstanter Cr_2O_3 -Konzentration von 20 Mol % in Luft unter Verwendung einer Thermowaage zwischen 1300 und 1550°C untersucht. Die in diesem System enthaltenen reinen Spinellglieder sind Fe_3O_4 , FeAl_2O_4 und FeCr_2O_4 . Die Koexistenz zwischen den Sesquioxiden und der Spinellmischkristallreihe ist bestimmt durch das Vorhandensein einer großen Mischungslücke in der Sesquioxidreihe. Diese Mischungslücke existiert auch im einfacheren System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, welches von zahlreichen Autoren, A.C. Turnock & H.P. Engster (4), N.G. Schmahl & H. Dillenburg (8), R.G. Richards & J. White (11), L.M. Atlas & W.K. Sumida (30), bis zu den Schmelzgleichgewichten bearbeitet wurde. Damit ist für große Konzentrationsbereiche die Koexistenz von zwei Sesquioxiden mit einem Spinellmischkristall gegeben, sodaß in diesem Bereich die Umwandlung Sesquioxid - Spinell univariant erfolgt. In Konzentrationsbereichen, in denen ein homogener Sesquioxidmischkristall vorliegt, geht die Umwandlung zu Spinell jedoch ebenfalls bivariant vonstatten, und zwar hat im Gegensatz zum Al_2O_3 das Cr_2O_3 wiederum die Tendenz, sich in der Sesquioxid-

phase zu konzentrieren. Al_2O_3 dagegen verteilt sich in gleichen Teilen auf beide koexistierenden Phasen.

Im System $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde von D. Woodhouse & J. White (13) die Koexistenz Sesquioxid - Spinell bei Temperaturen oberhalb 1300°C in Luft in Form eines Schnittes bei 30 Mol % Cr_2O_3 untersucht. Die auftretenden reinen Spinellenglieder sind Fe_3O_4 , FeCr_2O_4 , MgFe_2O_4 und MgCr_2O_4 . Der Verlauf der Konoden bestätigt auch hier, daß Cr_2O_3 seine Tendenz beibehält, sich in der Sesquioxidphase anzureichern. Da die beiden Mg-Spinelle bei 1300°C auch in Luft stabil sind, steigt für eine gegebene Zusammensetzung das $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Spinell erst mit steigender Temperatur bzw. steigendem Reduktionsgrad, da man voraussetzen kann, daß steigende Temperatur und sinkender Sauerstoffpartialdruck von gleichem Einfluß sind. Dieser Befund konnte auch von G. C. Ulmer & E. F. Osborn bestätigt werden, die die Mischkristallreihe $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ in der Koexistenz mit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mischkristallen bei 1300°C unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken erforschten.

Aufgrund des eben dargebotenen Überblicks darf als sicher angenommen werden, daß auch im übergeordneten System $\text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ die Eigenschaften der Untersysteme erhalten bleiben. So konnten D. Woodhouse & J. White (12) auch für dieses System feststellen, daß sich für eine gegebene Bruttokonzentration Al_2O_3 gleichmäßig auf Spinell und Sesquioxid verteilt, während Cr_2O_3 in der Sesquioxidphase angereichert wird und erst mit steigendem Reduktionsgrad in die Spinellphase eintritt, wenn ein entsprechend gestiegenes $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis vorliegt.

Damit kann gesagt werden, daß die Eigenschaften des Systems $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ qualitativ auch im vollständigen Spinellsystem erhalten bleiben. Insbesondere in diesem System treten bei Oxidations- und Reduktionsvorgängen die größten Konzentrationsverschiebungen innerhalb der Spinell-Sesquioxid-Koexistenz auf. Es sind dies vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusste $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis im Spinell und das Verhalten von Cr_2O_3 , sich im koexistierenden Sesquioxid anzureichern. Da außerdem die Sauerstoffpartialdruckbereiche der Koexistenz Spinell - Sesquioxid in Dimensionen liegen, die in der Natur zu erwarten sind, kann die Sauerstoffpartialdruck-Temperatur-Abhängigkeit dieser Koexistenz zur Deutung einer Klasse von Erscheinungen herangezogen werden, die in Chromitlagern gemacht wurden.

Randliche Umwandlungszonen an natürlichen Chromiten wurden qualitativ erstmals 1913 durch J. Dresser (siehe G. Hiessleitner, 31, S. 536) an kanadischen Erzproben beobachtet. G. Hiessleitner (31) und M. Donath (33) beschreiben sie in der Folgezeit an zahlreichen serbischen Chromiten. Die Entstehung deuten sie als einen Vorgang während der Metamorphose des Nebengesteins, zu Serpentin und Chloirit, die als Cr_2O_3 -reich beschrieben werden.

Ähnliche Umwandlungszonen, die sämtlich Fe-reicher als der Kern der Chromitkörner angegeben werden, stellten auch G. Horninger (34) an schlesischen Chromiten und P. de Wijkerslooth (35) an türkischen Chromiten fest. Auch sie bringen die Entstehung dieser Umwandlungszonen mit meta-

morphen Prozessen in Verbindung. Dagegen fordert A. Tornquist (34) für die Ausbildung der randlichen, Fe-reicheren Zonen um Chromite aus Petkovich (Serbien) eine magmatische Magnetitphase.

Quantitativ sind die Randzonen um Chromitminerale von Th. Weiser (36) analysiert worden. Die Ergebnisse führten zu einer Unterteilung in zwei Gruppen.

Der ersten Gruppe gehören Randzonen an, die im Vergleich zum Kern des Chromitkornes, einen durchschnittlich 4.5 bis 11 % höheren Magnetitanteil aufweisen. Diese Umwandlungszonen sind nicht immer scharf abgegrenzt. Die Chromite, an denen diese Umwandlungen gefunden wurden, stammen u.a. aus Afghanistan, Fagen in Norwegen und Sori dag in der Türkei. Die Entstehung dieser Randzonen kann man anhand der hier im System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ gefundenen Ergebnisse recht brauchbar beschreiben.

Wie aus den Abbildungen 13 und 18 hervorgeht, bewirkt eine isotherme Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes ebenso wie eine isobare Temperaturerniedrigung die Oxidation eines gegebenen Spinellmischkristalles. In jedem Falle wird sich aus dem $\text{FeCr}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ -Mischkristall eine Cr-reiche Sesquioxidphase ausscheiden, die einen an Fe_3O_4 angereicherten Spinell zurückläßt. Setzt man die für die Entmischungskinetik notwendigen Temperaturen voraus, und nimmt an, daß die Oxidation nur an der Außenseite des Chromitkornes wirksam werden konnte, kann man die Entstehung der Magnetit-reicheren Umwandlungszonen als einen Oxidationsvorgang nach der Lagerstättenbildung durchaus plausibel machen. Das Auftreten

einer magmatischen Magnetitphase braucht dann nicht mehr gefordert zu werden. Auch über den Verbleib der Cr-reichen Sesquioxidphase lassen sich vernünftige Annahmen machen. In der Nachbarschaft der stark umgewandelten Chromitlagerstätten im Eskişehir-Bezirk/Türkei sind von P. de Wijkerslooth (in G. Hiessleitner, 31, S. 538) Chromglimmer und Chromchlorit beschrieben.

Gleiche Feststellungen machten auch A. Detekhtin und S.A. Kashin (in G. Hiessleitner, 31, S. 537) in der Nachbarschaft von Chromitlagerstätten des Kaukasus und des Ural. Es muß daher angenommen werden, daß das durch die Oxidation des Chromits freigewordene Cr ohne über große Strecken transportiert werden zu müssen, direkt in die Silikatminerale in der Umgebung der Chromitkörper eingebaut wird.

Zur zweiten Gruppe der Umwandlungszonen, die von Th. Weiser (36) festgestellt werden konnten, gehören diejenigen, für die eine Zunahme des Fe^{2+} um 2 bis 4 % und des Cr^{3+} um 1 bis 1.3 % charakteristisch ist. Solche Randzonen konnten von (36) an Chromiten aus dem Ural, der Türkei und aus Südafrika beobachtet werden. Rechnerisch ergab sich, im Gegensatz zur ersten Gruppe, eine FeCr_2O_4 -Zunahme in der Außenzone. So konnte von Th. Weiser die der Idealformel FeCr_2O_4 am nächsten kommende Zusammensetzung in einer randlichen Umwandlungszone eines Chromites aus Jugoslawien bestimmen. Auch die Entstehung dieser Randzonen kann durch die experimentellen Ergebnisse am System $\text{FeO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ verständlich gemacht werden. Aus dem Verlauf der Konoden in Abbildung 13 und 18 geht hervor, daß der FeCr_2O_4 -Anteil im

Spinell unter zunehmend reduzierenden Bedingungen ansteigt. Legt man zugrunde, daß die Bildung dieser Randzonen postmagmatisch erfolgt ist, dann müßten in einem späteren Metamorphosestadium stärker reduzierende Bedingungen als bei der eigentlichen Spinellbildung geherrscht haben. Denn nur dann ist es möglich, daß eine weitere Cr^{3+} -Anreicherung im Spinell auftritt.

Es ist klar, daß anhand der Koexistenzbeziehungen zwischen Fe_3O_4 / FeCr_2O_4 - und Fe_2O_3 / Cr_2O_3 -Mischkristallen im einfachen Modellsystem $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ die Vorgänge, die zur Bildung randlicher Umwandlungszonen an Chromiten führen, nicht quantitativ beschrieben werden können. Denn zur vollständigen Beschreibung dieser Vorgänge muß in Betracht gezogen werden, daß auch Mg und Al an diesen Austauschreaktionen beteiligt sind, und daß diese Austauschreaktionen unter Beteiligung von Silikatphasen vor sich gehen, über deren Koexistenzbeziehungen zu Chromiten keine experimentellen Ergebnisse vorliegen. In qualitativer Betrachtungsweise lassen sich jedoch die an Chromiten beobachteten Erscheinungen gut mit den hier berichteten Ergebnissen in Einklang bringen.

F Literaturverzeichnis

- 1) A. Muan, E.F. Osborn, Phase Equilibria Among Oxides In Steelmaking, Addison-Wseley Publishing Comp. 1965
- 2) L.S. Darken, R.W. Gurry, J.Amer.Chem.Soc. 67, 1398-1412, 1945
- 3) L.S. Darken, R.W. Gurry, J.Amer.Chem.Soc. 68, 798-816, 1946
- 4) A.C. Turnock, H.P. Eugster, J. Petrol. 3, 533-566, 1962
- 5) R.G. Schwab, G. Mages, H. Schwerin, Fortschr. Miner. 50, Beiheft 1, 89-91, 1972
- 6) A. Trumm, H. Schröcke, N.Jb. Miner. Mh. Jg 1972, H 11, 524-28
- 7) A. Trumm, Diplomarbeit, München 1967
- 8) N.G. Schmahl, H. Dillenburg, Z. Phys. Chem. N.F. 65, 119-138, 1969
- 9) V.M. Cremer, Dissertation, München 1966
- 10) R. Snethlage, Diplomarbeit, München 1970
- 11) R.G. Richards, J. White, Trans. Brit. Cer. Soc. 53, 233-270, 1954
- 12) R.G. Richards, J. White, Trans. Brit. Cer. Soc. 53, 422-459, 1954
- 13) D. Woodhouse, J. White, Trans. Brit. Cer. Soc. 54, 333-364, 1955
- 14) J.C. Willshee, J. White, Trans. Brit. Cer. Soc. 66, 541-555, 1967

- 15) N.G. Schmahl, H. Dillenburg, Z.Phys.Chem.N.F. 77,
113-121, 1972
- 16) R. Schenk, H. Franz, A. Laymann, Z.anorg.allg.Chemie,
206, 129-151, 1932
- 17) E. Jenckel, Z.anorg.allg. Chemie, 220, 377-388, 1934
- 18) K. Kiukkola, C. Wagner, J.El.Chem.Soc., 104, 179-387, 1957
- 19) H. Schmalzried, Z.Phys.Chem. N.F. 25, 178-192, 1960
- 20) H. Schmalzried, Z. Elektrochemie 66, Nr. 7, 572-576, 1962
- 21) J.D. Tretjakow, H. Schmalzried, Ber.Bunsenges. 69, Nr. 5
396-402, 1965
- 22) A. Trumm, Dissertation, München 1971
- 23) H.H. Möbius, Z.Phys.Chem. 230, H.5/6, 396-416, 1965
- 24) G.G. Charette, S.N. Flengas, J.El.Chem.Soc. 115, 794-804,
1968
- 25) J.S. Hübner, M. Sato, Amer.Minor. 55, Nr. 5/6, 935-952,
1970
- 26) M. Sato, Amer.Minor. 55, Nr. 7/8, 1424-1431, 1970
- 27) R.K. di Cerbo, A.U. Seybolt, J.Amer.Cer.Soc. 42, 430-431,
1959
- 28) H.J.Yerian, J.M.Kortright, R.H.Langenheim, J.Chem.Phys.
22, 1196-1198, 1954
- 29) T. Katsura, A. Muan, Trans:Metallurgical Soc. AIME,
230, 77-84, 1964

- 30) L.M. Atlas, W.F. Sumida, J.Amer.Cer.Soc. 41, 159, 1958
- 31) G. Hiessleitner, Jb.Geol.Bundesanstalt, Sonderbd. 1,
Wien 1951/52
- 32) A. Tornquist, Manuskript in G. Hiessleitner (31)
- 33) M. Donath, Diss. Bergakad. Freiberg, 1930
- 34) G. Horninger, Min-petr. Mitt. 52, 1940
- 35) P. de Wijkerslooth, Z. Lagerstättenforsch.Türkei,MTA,
Nr. 2/27, 267-289, 1942
- 36) Th. Weiser, Dissertation, München 1966
- 37) G.C. Ulmer, E.F. Osborn, in Magmatic Ore Deposits,
Econ.Geol. Monograph 4, S. 122, 1969
- 38) N.G. Schmahl, Angew. Chemie, 65, Nr. 17/18, 447-453, 1953
- 39) A. W. Seybolt, J. Elektrochem. Soc. 107, Nr. 3, 147-156,
1960

L e b e n s l a u f

Am 11. August 1944 wurde ich als drittes Kind des Oberstleutnants Hubert Snethlage und seiner Ehefrau Adelheid, geb. Hofmann in Bayreuth geboren. In Bayreuth besuchte ich die Volksschule und anschließend das Humanistische Gymnasium, an dem ich 1963 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1963/64 immatrikulierte ich mich an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität München. Nach dem Vordiplom in Geologie 1966 legte ich dort 1970 die Diplomprüfung in Mineralogie ab.

Seit Sommer 1970 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter unter Prof. Dr. D. D. Klemm und arbeite seither auch an meiner Dissertation.

